Журнал основан в 1918 г.

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА им. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Научный журнал

Серия "Биология, химия"

Том 26 (65). № 3

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского

Симферополь, 2013

ISSN 1606-3716

Свидетельство о регистрации – серия КВ № 15715-4186Р
от 04 сентября 2009 года

Список научных специализированных изданий Украины:
Постановление Президиума ВАК Украины № 1-05/2 от 10 марта 2010 года

Редакционный совет журнала
«Ученые записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского»:

1. Багров Н.В. – д.г.н , проф., академик НАН Украины, (главный редактор)
2. Шульгин В.Ф. – д.хим.н., проф. (зам. главного редактора)
3. Дзедолик И.В. – д.ф.-м.н., доц. (отв. секретарь)

Члены Совета (редакторы серий и разделов серий):

1. Бержанский В.Н. – д.ф-м.н., проф
2. Богданович. Г.Ю. – д.филол.н., проф.
3. Вахрушев Б.А. – д.г.н., проф.
4. Гришковец В.И. – д.х.н., проф.
5. Казарин В.П. – д.филол.н., проф.
6. Климчук С.В. – д.э.н., доц.
7. Копачевский Н.Д. – д.ф.-м.н., проф.
8. Непомнящий А.А. – д.и.н., проф.
9. Подсолонко В. А. – д.э.н., проф.
10. Ротань В.Г. – д.ю.н., проф.
11. Темурьянц Н.А. – д.б.н., проф.
12. Шоркин А.Д. – д.филос.н., проф

Редакционная коллегия серии «Биология, химия»:

Раздел «Биология»:
Ивашов А.В. – д.б.н, проф.
Коношенко С.В. – д.б.н, проф.
Коренюк И. И. – д.б.н, проф.
Котов С.Ф. – к.б.н., доц.
Павленко В.Б. – д.б.н, проф.
Темурьянц Н.А. – д.б.н., проф., (редактор серии, редактор раздела «Биология»), (timur328@gmail.com)
Чуян Е.Н. – д.б.н, проф.
Юрахно М. В. – д.б.н, проф.

Раздел «Химия»:
Гришковец В.И. – д.х.н., проф., (редактор раздела «Химия»), (physchem@crimea.edu)
Земляков А. Е. – д.х.н., проф.
Першина Е.Д. – к.х.н., доц.
Федоренко А. М. – д.х.н., проф.
Чирва В. Я. – д.х.н., проф.
Шульгин В.Ф. – д.х.н., проф.

Печатается по решению Ученого Совета Таврического национального университета им. В.И. Вернадского, протокол № 8 от 05.09.2013 г.

Подписано в печать 10.09.2013 формат 70х100/16
17,75 усл. п. л. 14,95 уч.-изд. л. Тираж 500. Заказ № 17/а.
Отпечатано в информационно-издательском отделе ТНУ,
пр. Вернадского 4, г. Симферополь, 95007

«Вчені записки Таврійського національного університета ім. В.І. Вернадського»
Науковий журнал. Том 26 (65), №3, Біологія, хімія.
Сімферополь, Таврійський національний університет ім. В.І.Вернадського, 2013
Журнал заснований у 1918 р.
Адреса редакції: пр. Вернадского, 4, м. Сімферополь, 95007
Надруковано у інформаційно-видавницькому відділі Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського, пр. Вернадського, 4, м. Сімферополь, 95007
http://sn-biolchem.crimea.edu/

© Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, 2013 г.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 3-14.

УДК 579.26 : 57.017.3 : 599.537

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ АДАПТАЦИЯ ДЕЛЬФИНОВ АФАЛИН (*TURSIOPS TRUNCATUS*) К УСЛОВИЯМ СОДЕРЖАНИЯ В ОКЕАНАРИУМЕ

Андреева Н.А., Остапчук Т.В., Лискун О.В., Мазовская С.В.

НИЦ ВСУ "Государственный Океанариум", Севастополь, Украина
E-mail: andreeva.54@list.ru

Приведены результаты исследований микрофлоры респираторного тракта, кожных покровов и нижних отделов кишечника дельфинов афалин в процессе адаптации к условиям содержания в океанариуме в целом и при изменении способов содержания (при переводе животных из вольеров в закрытый бассейн). Показаны закономерности формирования микробных ценозов у дельфинов на различных сроках адаптации.
Ключевые слова: микробиологическая адаптация, микрофлора, дельфин афалина.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из основных сложностей содержания дельфинов в океанариумах является проблема микробиологической адаптации диких особей к условиям неволи. Дельфины, постоянно живущие в водной среде, периодически сталкиваются и взаимодействуют с различными элементами внешнего мира. Поэтому большой интерес для понимания закономерностей процессов жизнедеятельности и, особенно, взаимодействия организма и среды, представляет изучение механизмов адаптации дельфинов при изменении условий обитания [1, 2].

Попадая в неволю, дельфины подвергаются влиянию различных неблагоприятных факторов: гиподинамии, смене пищевого рациона, постоянному присутствию людей, изменению микробиологии окружающей среды и т.д. В результате стресса, полученного при отлове, у морских животных могут резко обостряться хронические заболевания, что может служить причиной их гибели на ранних этапах так называемого "одомашнивания".

При изучении сложного механизма адаптации дельфинов к условиям неволи большой научный и практический интерес представляет формирование соответствующего микробиологического статуса организма в ответ на воздействие окружающей среды и условий содержания. Одним из показателей, наиболее чутко реагирующим на изменение условий обитания, является микрофлора верхних дыхательных путей дельфинов.

Исследования, проводимые в Севастопольском океанариуме в 80-х годах (Рабочие материалы) показали, что респираторная микрофлора у отловленных дельфинов претерпевает значительные изменения на протяжении первых 3-х месяцев (ранний период адаптации). Окончательное ее формирование идет еще в течение года (поздний период адаптации), а затем наступает период относительной стабильности микробиологического статуса животных. Было выявлено, что у адаптированных особей микробные ассоциации дыхательного тракта по видовому составу значительно разнообразнее, чем у диких. Данные, полученные в результате этих работ свидетельствуют, что закономерности микробиологической и иммунологической адаптации дельфинов являются частными проявлениями общей реакции макроорганизма на содержание в неволе. Новый микробиологический статус, формирующийся у животных, по-существу является **полимикробным бактерионосительством**. При благоприятных условиях это состояние организма совместимо с клиническим здоровьем, но при малейшем нарушении гомеостаза может служить источником дальнейшего самоинфицирования популяции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследований являлась микрофлора респираторного тракта, кожных покровов и нижних отделов кишечника черноморских дельфинов-афалин (*Tursiops truncatus ponticus* Barabasch, 1940).

При определении видового и количественного состава микрофлоры дельфинов посев проб выдыхаемого воздуха производился на твердые питательные среды: мясо-пептонный агар (МПА), желточно-солевой агар (среда Чистовича), кровяной агар и среду Плоскирева в трехкратной повторности [3].

При анализе кишечной микрофлоры посев материала осуществляли по 0,1 мл суспензии на поверхность следующих сред в трехкратной повторности: МПА, желточно-солевого агара (среду Чистовича), 5%-ного кровяного агара, среду Сабуро, а также на среды для различных групп энтеробактерий: Плоскирева, висмут-сульфит агар. Для определения анаэробных микроорганизмов посев производился уколом петлей с суспензией до дна пробирки со столбиком железо-сульфитного агара (среда Вильсон-Блера) [3].

Для исследования кожной микрофлоры брались соскобы эпидермиса около спинного плавника площадью 25 $см^2$. Полученный материал помещался в пробирку с 10 мл стерильной морской воды. Посев полученной взвеси осуществлялся поверхностно на плотные среды: МПА, желточно-солевой агар (среда Чистовича), 5%-ный кровяной агар и среду Сабуро в трехкратной повторности [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было проведено исследование микрофлоры верхних дыхательных путей у дельфинов, отловленных в 1997 и 2000 годах при поступлении их в Океанариум, а также через 3 месяца и через год после их пребывания в условиях неволи. Результаты представлены в табл. 1 и табл. 2.

Таблица 1

Изменение состава микрофлоры респираторного тракта у отловленных дельфинов в процессе адаптации (1997 год)

Номер и пол	Состав микрофлоры при отлове		Состав микрофлоры через 3 месяца		Состав микрофлоры через год	
	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав
1, ♂	64±5,3	*St.aureus*	–	–	6±0,5	*Pseudomonas St.epidermidis*
2, ♀	2±0,09	*St.aureus*	–	–	1000± 102,4	*Pseudomonas* Enterobacteriac
3, ♂	21±3,4	*St.aureus, E.coli, Aeromonas*	–	–	500± 56,7	*Pseudomonas St.epidermidis Aeromonas Enterobacter*
4, ♂	6±0,5	*St.aureus, E.coli, Aeromonas*	–	–	1000± 99,2	*Pseudomonas St.epidermidis* Enterobacteriac.
5, ♂	19±2,5	*St.aureus, E.coli, Aeromonas*	10±1,2	*Aeromonas*, сапрофиты	1000± 97,6	Enterobacteriac. *St.epidermidis*
6, ♀	19±1,8	*St.aureus Enterococcus*	100±9,9	*Aeromonas St.epidermidis* сапрофиты	1000± 111,8	*Aeromon., Enterobacter St.epidermidis*
7, ♀	6±0,3	*St.epidermidis.*	124±8,6	*St.epidermidis* коринеформ.. *Aeromonas*	465± 45,1	*Pseudomonas St.epidermidis*
8, ♀	7±0,8	*St.aureus, St.epidermidis E.coli*	–	–	250± 22,2	*Pseudomonas St.epidermidis Enterobacter*
9, ♀	7±0,6	*St.epidermidis.*	290±28	*Aeromonas*, коринеформ. *Pseudomonas*	–	–
10, ♂	р/н	–	28±3,1	*Aeromonas*, коринеформ. сапрофиты	–	–

Данные табл. 1 показывают, что общая численность микроорганизмов в дыхательном тракте 10 животных, отловленных в 1997 году была невелика и составляла всего от 2 до 64 кол./чаш. Возможно это связано с низкой микробной обсемененностью природной среды обитания китообразных. Скудность и низкая патогенность представителей микрофлоры морской воды в процессе эволюции дельфинов привела к тому, что инфекционная устойчивость у них обеспечивается

более слабо развитой, по сравнению с наземными млекопитающими, системой иммунитета. В составе микрофлоры выдыхаемого воздуха у диких отловленных животных присутствовали: *Staphylococcus aureus, St.epidermidis*, бактерии группы кишечной палочки и *Aeromonas sp*. Ни у одной особи не был выявлен протей.

Через 3 месяца после отлова у 4-х из пяти исследованных дельфинов этой группы количество микробных тел в выдыхаемом воздухе увеличилось на 1–2 порядка. Кроме того, в процессе ранней адаптации произошло качественное изменение микробных ассоциаций: исчез *St.aureus*, но появились *Pseudomonas sp*. и некоторые представители сапрофитной микрофлоры. Через 12 месяцев у семи животных из восьми (2 животных погибли) наблюдалось дальнейшее увеличение численности респираторной микрофлоры. Только у одной особи этот показатель оставался неизменно низким. В период поздней адаптации продолжалось также изменение качественного состава микрофлоры (табл. 1), в частности, исчезли сапрофитные микроорганизмы. Микробные ассоциации в основном стали идентичны микробиоценозам респираторного тракта дельфинов, длительное время обитающих в неволе.

Нами также проводились микробиологические исследования выдыхаемого воздуха 10 животных, отловленных в 2000 году во время поступления, через 3 и 12 месяцев адаптации (табл. 2).

Отлов осуществлялся в два этапа в двух районах акватории Черного моря. Как показали данные по составу микрофлоры, у первой группы дельфинов (1–5) в микробиоценозы респираторного тракта входили 1–2 вида микробов в незначительном количестве, причем у 2-х животных выдохи были стерильными.

У второй группы отловленных животных (6–10) микрофлора респираторного тракта характеризовалась более высоким микробным числом – от 14 до 590 кол./чаш. Это, вероятно, связано с неблагоприятной экологической обстановкой среды их обитания вследствие расширения курортно-санаторной зоны на побережье, загрязнением акватории бытовыми и промышленными отходами и более частыми контактами с человеком. У этих дельфинов отмечалось также увеличение видового разнообразия микрофлоры респираторного тракта. В целом, основными компонентами микробиоценозов верхних дыхательных путей десяти отловленных животных являлись несколько представителей сем. Enterobacteriaceae и *Staphylococcus epidermidis*.

В процессе ранней адаптации, через 3 месяца, в первой группе дельфинов (1–5) наблюдалось увеличение микробного числа в выдохе, кроме особи 2, у которой в воздухе полностью отсутствовала микрофлора. Во второй группе (6–10), напротив, произошло снижение общей численности микроорганизмов, за исключением особи 7 (увеличилось микробное число).

Видовой состав микрофлоры в период ранней адаптации изменялся незначительно: у одних особей исчез *St.epidermidis*, а у других появился *Pseudomonas sp*. У дельфина 7 на фоне общего увеличения микробного числа был выявлен *Proteus mirabilis*, что свидетельствовало о значительном снижении иммунитета животного.

Таблица 2

Изменение состава микрофлоры респираторного тракта у отловленных дельфинов в процессе адаптации (2000 год)

Номер и пол	Состав микрофлоры при отлове		Состав микрофлоры через 3 месяца		Состав микрофлоры через год	
	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав	ОМЧ, кол/чаш	Видовой состав
1, ♀	11±0,9	Enterobacter. *St.epidermidis*	286±26,5	Enterobacter. *Proteus sp.*	250±23,9	*Pr.mirabislis*, неид.Гр⁻палоч.
2, ♂	р/н	–	р/н	–	1208±133,2	*St.epidermidis* пастерелопод. *Pseudomonas*
3, ♀	р/н	–	141±15,4	*Enterobacter* неид.Гр⁻палоч	1±0,7	*Pseudomonas*
4, ♀	1±0,04	*St.epidermidis*	171±20,3	*Enterobacter* неид.Гр⁻палоч	470±45,5	*Pseudomonas Pr.mirabislis*
5, ♀	2±0,1	*St.epidermidis*	1±0,09	*St.epidermidis*	1000±98,9	*Enterobacter Pr.mirabislis*
6, ♀	590±64,8	Enterobacter. *St.epidermidis*	9±0,8	Enterobacter. *Pseudom.sp.*	224±21,6	*Pseudomonas* коринеформ.
7, ♂	55±6,3	Enterobacter. *St.epidermidis*	451±43,1	*Pseudom.sp., Pr.mirabisli*	1208±129,1	*St.epidermidis* пастерелопод. *Pr.mirabislis*
8, ♂	258±24,1	Enterobacter. *St.epidermidis*	4±0,6	Enterobacter.	827±76,7	*St.epidermidis* пастерелопод. *Pr.mirabislis*
9, ♂	14±1,3	Enterobacter. *St.epidermidis*	37±3,3	*St.epidermidis Pseudom.sp.*	730±71,2	*St.epidermidis* пастерелопод. *Pr.mirabislis*
10, ♀	57±5,9	Enterobacter. *St.epidermidis*	43±4,7	*Pseudom.sp.* Enterobacter.	203±19,4	*Pseudomonas* коринеформ.

В поздний период адаптации (через 12 месяцев) у всех 10 особей также как и у животных, отловленных в 1997 году, количество и видовой состав микроорганизмов в респираторном тракте значительно возросли. В шести случаях в микрофлоре присутствовал *Pr.mirabilis*, что наряду с повышенным количественным показателем (> 450 кол./чаш.) потребовало медикаментозной коррекции состояния этих животных. Дальнейшее наблюдение и микробиологический контроль состояния животных позволили предположить, что у большинства особей адаптация прошла успешно. У них сформировались устойчивые постоянные микробиоценозы респираторного тракта, характерные для адаптированных дельфинов.

Изменение условий обитания для диких отловленных дельфинов влечет за собой также качественные и количественные перестройки микрофлоры кожи. Данные показатели наряду с микрофлорой респираторного тракта свидетельствуют об иммунном статусе организма и позволяют контролировать протекание

адаптационного процесса. В табл. 3 представлены результаты исследования кожной микрофлоры этих 10 дельфинов в процессе адаптации.

Таблица 3

Изменение состава микрофлоры на единице поверхности кожи у отловленных дельфинов в процессе адаптации, кл./см^2 (2000 год)

Номер и пол	Состав микрофлоры при отлове		Состав микрофлоры через 3 месяца		Состав микрофлоры через год	
	Бактерии	Дрожжи	Бактерии	Дрожжи	Бактерии	Дрожжи
1, ♀	16±1,3	20±2,1	760±77,2	612±60,9	184±18,8	136±11,7
2, ♂	36±3,5	60±5,6	348±33,3	448±46,0	44±3,9	56±5,3
3, ♀	220±22,5	368±38,1	768±68,4	188±20,3	324±31,1	144±15,8
4, ♀	44±4,2	64±7,3	92±10,4	100±12,5	–	–
5, ♀	64±5,8	20±1,9	411±40,1	640±77,0	112±10,7	176±19,6
6, ♀	1424±150,1	1776±166,8	204±23,5	128±11,7	–	–
7, ♂	316±31,7	676±65,2	444±42,9	4±0,5	–	–
8, ♂	1148±137,4	820±81,0	228±25,2	332±32,4	–	–
9, ♂	764±75,7	880±89,3	348±34,9	200±21,6	108±9,9	24±2,5
10, ♀	1748±162,2	1800±194,2	32±2,7	20±2,5	204±18,2	124±14,3

Как видно из таблицы, численность микроорганизмов на единице поверхности кожи дельфинов сразу после отлова колебалась от нескольких десятков до 1800 клеток, причем также как и в случае респираторной микрофлоры, кожа животных 6–10 была обсеменена значительно сильнее, чем у животных 1–5.

Через 3 месяца после отлова (в период ранней адаптации) произошло изменение количества микроорганизмов на поверхности кожи обеих групп животных: в первой группе оно возросло, а во второй – снизилось и достигло величины, соответствующей иммунному статусу конкретной особи. Таким образом проявилось гармонизирующее действие одинаковых условий существования животных.

После 12 месяцев нахождения в Океанариуме у четырех из шести исследованных дельфинов наблюдалось снижение численности микробов на коже, а у двух, напротив, количество их увеличилось, что также могло свидетельствовать о физиологическом состоянии макроорганизма.

В Севастопольском океанариуме дельфины содержались как в открытых прибрежных вольерах, так и в закрытых бассейнах. Эти две экосистемы (полуискусственная и искусственная) характеризовались различием физико-химических параметров и разной микробиологической нагрузкой. Так, в воде бассейна наблюдалось быстрое накопление аммония и фосфатов, причем содержание этих компонентов зависело от концентрации метаболитов животных [4]. Это в свою очередь приводило к более активному развитию отдельных групп микроорганизмов в воде бассейна по сравнению с открытым вольером. Нами было показано, что в закрытом бассейне значительно возрастала численность аммонифицирующих бактерий, группы МАФА (мезофильных аэробов и

факультативных анаэробов), а также, в некоторых случаях, лактозоположительной кишечной палочки. Кроме того, при трансформации органических субстратов в воде бассейна снижалось количество растворенного кислорода, что приводило к созданию восстановленных условий [4].

Было исследовано изменение состава микрофлоры респираторного тракта у 10 дельфинов, длительное время обитающих в открытых вольерах при перемещении их в закрытый бассейн. Результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Изменение количественного и качественного состава микрофлоры респираторного тракта адаптированных дельфинов в течение 1 месяца после помещения в закрытый бассейн

Животные	Вольер		Бассейн	
	ОМЧ кол./чаш.	Видовой состав	ОМЧ кол./чаш.	Видовой состав
Дельфин №2	712±68,8	Пастереллоподобные *Pr.mirabilis*, дрожжи	291±34,2	Коринеформные, *Pr.mirabilis*
Дельфин №3	1316±135	Коринеф.,*Pseudomonas*, *Pr.mirabilis*, дрожжи	1472±121	*Pseudomonas sp.*, *Pr.mirabilis*, дрожжи
Дельфин №5	203±19,7	Коринеформные, *Pseudomonas sp.*	285±30,3	*Pseudomonas sp*
Дельфин №6	48±5,0	Коринеформные, Enterobacteriaceae	224±23,4	Коринеформные, *Pseudomonas sp*.
Дельфин №8	1200±108	Коринеформные, *Pr.mirabilis*	1892±194	*Pseudomonas* актиномицеты, *Pr.mirabilis*
Дельфин №9	268±25,5	*Pr.mirabilis*, дрожжи	1254±119	*Pseudomonas sp.*, *Pr.mirabilis*, дрожжи
Дельфин №10	38±3,6	Неидент.Гр− палочка, *Pr.mirabilis*	191±18,8	Enterobacteriaceae, *Pr.mirabilis*, дрожжи
Дельфин №21	946±92,5	*St.epidermidis*, Enterobacteriaceae *Pr.mirabilis*	327±29,1	Enterobacteriaceae, *St.epidermidis*
Дельфин №22	229±22,4	Enterobacteriaceae, *St.epidermidis*	325±35.8	*Aeromonas Pseudomonas St.epidermidis*
Дельфин №41	717±63,5	*St.epidermidis*, Enterobacteriaceae *Pr.mirabilis*	145±14.2	Enterobacteriaceae, *Pr.mirabilis*

Как показали данные, при перемещении животных в закрытый бассейн в 7 случаях из 10 наблюдалось возрастание общего микробного числа (ОМЧ) в выдыхаемом воздухе. У трех животных ОМЧ в условиях бассейна снижалось, причем сокращался и видовой состав микрофлоры. Очень чутко на изменение условий содержания реагировала кожная микрофлора (табл. 5).

Таблица 5

Изменение количественного и качественного состава микрофлоры на единицу кожного покрова адаптированных дельфинов в течение 1 месяца после помещения в закрытый бассейн

Животные	Вольер		Бассейн	
	ОМЧ кл./см^2.	Видовой состав	ОМЧ кл./см^2.	Видовой состав
Дельфин №10	184±18,9	Enterobacteriaceae, *Pseudomon.*,дрожжи	4000±402	*Aeromon.sp.*,*Pseudomon.* дрожжи(2в.),миц.грибы
Дельфин №11	64±6,7	*Pseudomonas sp.*, актиномиц.,дрожжи	1088±105	*Aeromon.sp.*,*Pseudomon.* дрожжи(2в.),миц.грибы

При пересадке животных в закрытый бассейн количество микроорганизмов на единице поверхности кожи возрастало на 1–2 порядка. Кроме того, у дельфинов, при перемещении в закрытый бассейн в составе кишечной микрофлоры обнаруживалась *E.coli* и выявлялась там в течение всего времени обитания животного в этих условиях [5] (рис. 1).

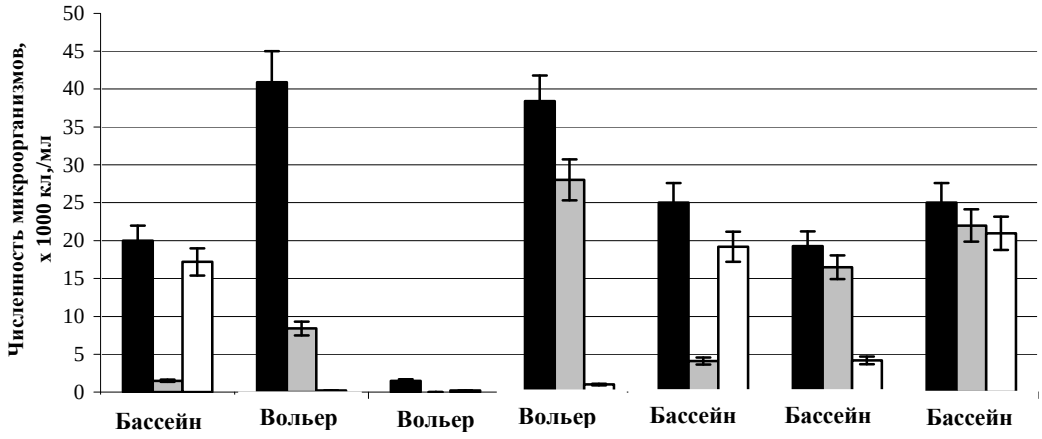


Рис.1. Численность различных групп микроорганизмов в кишечнике дельфина-афалины в период содержания в прибрежном вольере и закрытом бассейне

■ – общая численность микроорганизмов □ – численность *Escherichia coli*
▒ – численность бактерий сем.Enterobacteriaceae

У нас появилась уникальная возможность исследовать микрофлору детенышей черноморского дельфина-афалины, рожденных в Океанариуме, в период “двойной” адаптации: отделение их от матерей и перемещение из открытого вольера в закрытый бассейн [6]. Первые результаты по микрофлоре респираторного тракта двухлетних детенышей (самки и самца) получили еще до отлучения их от самок (табл. 6).

Таблица 6

Количественный (кол./чаш.) и качественный состав микрофлоры респираторного тракта у детенышей дельфинов при адаптации к условиям бассейна закрытого типа

Пол детеныша	Вольер с матерью	Бассейн, через 2 недели	Бассейн, через 3 недели	Бассейн, через 2 месяца	Бассейн, через 3 месяца
Самец	5 ± 0,4 *Pseudomonas*	670 ± 68,1 *Pseudomonas St.epidermidis*	950 ± 96,6 *Pseudomonas*	173 ± 16,9 *Pseudomonas*	161 ± 17,0 *Pseudomonas St.epidermidis*
Самка	4 ± 0,3 *Pseudomonas*	1026±100,7 *Pseudomonas St.epidermidis*	874 ± 83,5 *Pseudomonas St.epidermidis*	37 ± 3,2 *Pseudomonas*	21 ± 1,9 *Pseudomonas St.epidermidis*

Сразу же после отделения денышей от матерей, они были помещены в бассейн. Мониторинг санитарного состояния воды бассейна во время адаптации животных показал благоприятную микробиологическую обстановку среды в этот период. Полученные результаты дали возможность проследить динамику микрофлоры респираторного тракта детенышей при изменении условий их обитания. Выявлено (табл. 6), что количество микробных тел в выдыхаемом воздухе обоих детенышей в период обитания в вольере с матерями было невелико, а видовой состав отличался однородностью – всего один вид, представленный *Staphylococcus epidermidis*. Это указывает на сильный иммунитет малышей вследствие вскармливания материнским молоком. Через две недели после отлучения от матерей и помещения в бассейн у детенышей, особенно у самочки, в выдыхаемом воздухе резко возросло количество микроорганизмов. Еще через неделю титр микробных тел у самца продолжал увеличиваться, тогда, как у самки наблюдалось некоторое снижение этого показателя. В течение последующего времени происходило формирование постоянного микробного сообщества респираторного тракта и через 2 месяца количество микроорганизмов в респираторном тракте обоих животных значительно снизилось и достигло величины, характерной для здоровых животных, длительное время содержащихся в Океанариуме. На этом же уровне численность микрофлоры оставалась и при исследовании выдохов детенышей через 3 месяца после помещения их в бассейн.

В процессе адаптации животных происходило также некоторое изменение видового состава микрофлоры респираторного тракта. Так, через две недели помимо *Pseudomonas sp*. у обоих дельфинят появился *Staphylococcus epidermidis*. Через 3 недели в выдыхаемом воздухе у самца перестал обнаруживаться стафилококк, а через 2 месяца он исчез и у самки. Последний анализ, проведенный через 3 месяца показал вторичное появление *St.epidermidis* в респираторном тракте обоих животных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Микробиологическая адаптация у животных сопровождалась качественной и количественной перестройкой микрофлоры верхних дыхательных путей, кожных покровов и нижних отделов кишечника. Перестройка происходила в два этапа и включала период ранней адаптации (в течение 3-х месяцев) и период поздней адаптации (до 1 года). В течение года происходила постепенная реорганизация микробного пейзажа.
2. Закономерности микробиологической адаптации дельфинов являлись частными проявлениями общей реакции макроорганизма на содержание в неволе. Новый микробиологический статус, формирующийся у животных, по-существу являлся полимикробным бактерионосительством. При благоприятных условиях это состояние организма совместимо с клиническим здоровьем, но при малейшем нарушении гомеостаза может служить источником дальнейшего самоинфицирования популяции.
3. При изменении условий содержания (перемещение из открытых вольеров в закрытый бассейн) у адаптированных дельфинов также наблюдалась перестройка микробиоценозов дыхательного тракта и кожных покровов, как правило, в сторону увеличения численности микроорганизмов и сокращения количества видов. Период адаптации при изменении условий содержания длился всего 3 месяца. Наиболее сильное влияние в этом случае испытывала кожная микрофлора.
4. Практически у всех особей при перемещении в бассейн в составе кишечной микрофлоры появлялась *E.coli* и обнаруживалась там в течение всего времени пребывания в данных условиях.
5. В процессе “двойной” адаптации (отлучение от самок и перемещение из открытого вольера в закрытый бассейн) была прослежена динамика микрофлоры респираторного тракта двухлетних детенышей. Выявлено, что процесс адаптации в данном случае сначала протекает подобно таковому у диких отловленных дельфинов, но окончательное формирование микробных ценозов завершается уже по истечении трех месяцев.

Список литературы

1. Глазко В.И. Агроэкологический аспект биосферы: проблема генетического разнообразия / В.И. Глазко. – Киев, 1998. – 208 с.
2. Журид Б.А. Мы понимаем друг друга / Б.А. Журид, С.А. Верижникова. – Севастополь, 1997. – С. 81–122.
3. Андреева Н.А. Микробиологические методы исследования морских животных и среды их обитания / Н.А. Андреева [Под ред. академика УААН В.Ф. Патыки]. – Севастополь, 2010. – 81 с.
4. Смирнова Л.Л. Выбор оптимального режима водообмена при бассейновом содержании морских млекопитающих / Л.Л. Смирнова, Е.П. Башинский // Морські біотехнічні системи: [зб. наук.статей]. – Вип.2. – Севастополь, 2002. – С. 208–214.
5. Лискун О.В. Влияние условий содержания на микрофлору пищеварительного тракта дельфинов / О.В. Лискун, Н.А. Андреева // Мат-лы науч.конф. “Ломоносовские чтения” 2008 года и Межд.науч.конф. студентов, аспирантов и мол.ученых “Ломоносов-2008”. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика», 2008. – С. 56–57.

6. Андреева Н.А. Микробиологическая адаптация дельфинов-афалин (Tursiops truncates) при изменении условий обитания / Н.А. Андреева // Тез.докл. Всерос. науч.-практ. конф. “Морские физиологические и биотехнические системы двойного назначения”. (г. Ростов-на-Дону, 15 – 17 июня 2005г.). – Ростов н/Д.: ООО “ЦВВР”, 2005. – С. 12–13

Андрєєва Н.О. Мікробіологічна адаптація дельфінів афалін (Tursiops truncatus) до умов утримання в океанаріумі / Н.О. Андрєєва, Т. В. Остапчук, О. В. Ліскун, С. В. Мазовська // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 3-14.

Наведені результати досліджень мікрофлори респіраторного тракту, шкіряних покривів і нижніх відділів кишечнику дельфінів афалін в процесі адаптації до умов океанаріуму в цілому і при зміні способів утримання (при переведенні тварин з вольєру у критий басейн). Показані закономірності формування мікробних ценозів у дельфінів на різних строках адаптації.
Ключові слова: мікробіологічна адаптація, мікрофлора, дельфін афаліна.

MICROBIOLOGICAL ADAPTATION OF BOTTLENOSE DOLPHINS (*TURSIOPS TRUNCATUS*) TO LIFE IN CAPTIVITY

Andreeva N.A., Ostapchuk T.V., Liskun O.V., Mazovska S.V.

State Oceanarium of Ukraine, Sevastopol, Ukraine
E-mail: andreeva.54@list.ru

This study has been realized in Research Center “State Oceanarium”, Sevastopol. We’ve demonstrated microbiologic status of dolphins as a response to environmental impact and housing conditions. The work presents respiratory tract microflora findings, cutaneous covering and lower bowl segments analysis results in bottlenose dolphins while adapting to housing conditions in whole and at change of these conditions (after transportation of the animals to the indoor pool). The results obtained proved that microbiological adaptation features demonstrate usually overall reaction of the macroorganism to life in captivity. The new microbiological status being formed in the animals was polymicrobial bacteria carrying. Mechanism of forming the microbial cenosis in respiratory tract, cutaneous covering and lower bowl segments in various stages of adaptation is shown. It is revealed that microbiological adaptation in animals was accompanied by quantitative and qualitative microflora rearrangement. This arrangement was realized in two stages and involved a period of early adaptation (during three months) and a period of late adaptation (up to one year). It’s been studied respiratory tract microflora of dolphin calves in dynamics at change of housing conditions in the process of “double” adaptation. We’ve revealed that the process of adaptation was formed like in wild dolphins being just captured but the final forming of microbial cenosis was completed three months later.
***Keywords*:** microbiological adaptation, microflora, bottlenose dolphin.

References

1. V.I. Glazko Agroecological aspect of biosphere: problem of genetic diversity. Kyiv. 1998. P.208
2. B.A Zhurid., S.A Verizhnicova. Our understanding is reciprocal. Sevastopol. 1997. P. 81–122.
3. N.A Andreeva. Microbiological methods of analyzing sea animals and their habitat. Edit. acad. UAAS V.P. Patyka. Sevastopol. 2010. 81 p.
4. L.L Smirnova., E.P Bashinsky. Choice of an optimum mode of water exchange while keeping sea mammals in pool. Morsky bioteknichni systemy. (Zb.nauk.statey). Vol.2. Sevastopol. 2002. P. 208–214.
5. O.V.Liskun, N.A.Andreeva Influence of housing conditions on microflora of dolphin digestive tract. Materialy nauch.konph. "Lomonosovskye chteniya" 2008 i Mezhdunar.nauch.konph. studentov, aspirantov i molodyh uchenyh "Lomonosov-2008". Sevastopol. NPC 'EKOSI-Gidrophyzika". 2008. P. 56–57.
6. Andreeva N.A. Microbiological adaptation of bottlenose dolphins (Tursiops truncatus) at change of their habitat conditions. Tez.dokl.Vseros. nauch.-prakt. konph. "Morskiye phiziologicheskiye i biotechnicheskiye sistemy dvoinogo naznacheniya". Rostov n/D.: OOO "CVVR". 2005. P. 12–13.

Поступила в редакцию 12.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 15-26.

УДК 612.65 : 616-056.216

ДИНАМИКА ВОСПРИЯТИЯ РЕЧИ У ДЕТЕЙ-СИРОТ ВОЗРАСТОМ ДВУХ С ПОЛОВИНОЙ - ТРЕХ С ПОЛОВИНОЙ ЛЕТ

Белалов В.В.[1], Дягилева Ю.О.[1], Хрипун А.Я.[2], Тимуш И.Я.[2], Куленкова А.А.[1], Павленко В.Б.[1]

[1]Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина
[2]Детский дом «Елочка», Симферополь, Украина
E-mail: vadym.bielalov@gmail.com

Изучали особенности изменения спектральной плотности мощности (СПМ) ритмов электроэнцефалограммы (ЭЭГ) в процессе восприятия речи детьми-сиротами (n = 41) и детьми из семей (n = 50) возрастом от двух с половиной до трех с половиной лет. Определяли изменения значений СПМ в диапазонах тета- (4-6 Гц), альфа- (7-10 Гц), бета- (11-29 Гц) и гамма- (30-45 Гц) ритмов, 16 отведений ЭЭГ при предъявлении записи речи. Сравнение ЭЭГ при восприятии речи с фоновой записью текущей ЭЭГ в состоянии относительного покоя выявило десинхронизацию альфа-, и синхронизацию тета-, бета- и особенно гамма-ритмов в ответ на данный стимул. Обнаружен ряд отличий в уровне синхронизации/десинхронизации при воздействии речевого стимула, между детьми-сиротами и детьми из семей. У детей из семей наблюдалось значимое увеличение СПМ гамма-ритма в 13 отведениях обоих полушарий, а у детей-сирот лишь в восьми, расположенных преимущественно в левом полушарии. Предполагается, что меньший уровень увеличения СПМ в данном диапазоне ЭЭГ, свидетельствует о нарушениях в процессах осознания речевого сообщения детьми-сиротами и может являться следствием недостаточного развития нейронных сетей мозга, отвечающих за переработку вербальной информации.
Ключевые слова: электроэнцефалограмма, дети-сироты, восприятие речи.

ВВЕДЕНИЕ

Освоение речи носит неравномерный характер и проходит через определенное количество критических периодов, в которых развитие языковых способностей происходит скачкообразно [1]. Наиболее быстрое развитие способности ребенка воспринимать содержание целостного речевого сообщения приходится на возрастной период от двух с половиной до трех с половиной лет [2]. В этот период большинство пирамидных нейронов приобретает типичную форму, терминальные ветвления апикальных дендритов усложняются, активно формируются базальные дендритные букеты, что свидетельствует об усилении внутрикорковой интеграции, а также совпадает со сроками увеличения функциональной специализации речедвигательных корковых центров и развитием артикуляционных возможностей ребенка [3], а также с увеличением синаптических контактов в соответствующих кортикальных регионах [4]. Нейрофизиологические механизмы восприятия речи включают в себя два ключевых компонента. Первый из них связан с восприятием любого речеподобного сигнала (выделение речи из общего акустического шума), а

второй – с восприятием смысла предъявленной речи [5]. Кроме того, на адекватное развитие речи ребенка влияют его взаимодействие с родителями или другими значимыми взрослыми. В связи с тем, что большое количество детей до сих пор воспитывается в детских домах, в том числе и на территории Украины, анализ нейрофизиологических механизмов восприятия речи у таких детей (в том числе у детей-сирот) является особенно актуальным. У детей-сирот, воспитывающиеся в детских домах, часто присутствуют задержки в развитии речевой сферы [6, 7]. Задержки в развитии речи у детей-сирот связывают с депривацией детско-родительских отношений, отсутствием значимого взрослого на протяжении начального этапа жизни ребенка [8].

В связи с этим целью нашей работы было выявление особенностей восприятия речи у детей-сирот в возрасте от двух с половиной до трех с половиной лет, и описание возможных физиологических механизмов таких особенностей на основе анализа паттерна ЭЭГ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принял участие 91 ребенок. Основную группу составляли социальные сироты из дома ребенка «Елочка» (г. Симферополь) (n=41; 27 мальчиков и 14 девочек) возрастом от 30 до 41 месяца (средний возраст – 36±2 месяца). Контрольная группа была представлена детьми из полных семей (n=50; 31 мальчик и 19 девочек) возрастом от 29 до 42 месяцев (средний возраст – 35±3 месяца). В обследованные группы не были включены дети: а) вес которых при рождении был менее двух с половиной килограммов, б) имеющие генетические заболевания, в) имеющие записи в медицинской карточке о заболеваниях ЦНС, г) с зарегистрированным фетальным алкогольным синдромом, д) рисующие левой рукой. В основную группу также не включались дети, пребывающие в доме ребенка менее года. Тестирование детей-сирот проводилось на основании официального разрешения руководителей дома ребенка «Елочка», и в присутствии психолога данного учреждения. В контрольную группу дети были набраны с помощью объявлений, размещенных в детских садах г. Симферополя. Их родителям были предоставлены все необходимые сведения о процедуре исследования. Родителями было дано письменное согласие на бесплатное участие ребенка в данном исследовании. Данное исследование соответствовало этическим принципам Хельсинкской декларации 1964 г, и было одобрено этическим комитетом Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Регистрация ЭЭГ проводилась в двух экспериментальных ситуациях. Первая ситуация – регистрация текущей ЭЭГ ребенка в спокойном состоянии при открытых глазах (фоновая запись продолжительностью 60 с). Вторая – регистрация ЭЭГ при прослушивании речи. Речевой стимул представлял собой воспроизведение звуковой записи стихотворения (продолжительность 20 с) понятного для ребенка содержания. Запись ЭЭГ была разбита на 3 эпохи: первая – 4 секунды после начала речевого сигнала, вторая – с 8 по 12 секунду (середина речевого сигнала), третья – 4 секунды непосредственно после окончания речевого сигнала. Данная разбивка эпох была выбрана для того, чтобы оценить особенности ЭЭГ-активности мозга детей, как при

инициации процесса восприятия речи, так и непосредственно после речевого сигнала (обдумывание смысла услышанного). Регистрацию ЭЭГ осуществляли с помощью компьютерного телеметрического электроэнцефалографа (фирма «Тредекс», Украина). Для обработки и анализа ЭЭГ использовали программу «EEG Mapping 6», разработанную в лаборатории нейроэтологии Таврического национального университета (программист Е. Н. Зинченко). ЭЭГ-потенциалы отводили монополярно от локусов Fp1, Fp2, F3, F4, F7, F8, C3, C4, T3, T4, T5, T6, P3, P4, O1 и O2 в соответствии с международной системой «10-20». В качестве референтного электрода в каждом случае использовали все электроды, кроме активного, объединенные вместе. Нейтральный («заземляющий») электрод располагали между локусами C3 и C4. Частоты среза фильтров высоких и низких частот составляли соответственно 1.5 и 48 Гц, частота оцифровки ЭЭГ-сигналов – 250 $с^{-1}$. Записи ЭЭГ предварительно просматривали, связанные с движениями артефакты удаляли. Записи ЭЭГ детей, содержащие большое количество артефактов, были исключены из обработки, то есть эти дети не входили в общую выборку. Сигналы обрабатывали с помощью быстрых преобразований Фурье, применялось сглаживание по методу Блэкмена. Определяли значения спектральной плотности мощности (мкВ^2/Гц) в следующих диапазонах: тета-ритм (4-6 Гц) [9, 10], альфа-ритм (7-10 Гц) [11, 9], бета-ритм (11-29 Гц) [10, 12] и гамма-ритм (30-45 Гц) [13, 10]. Поскольку не было полной уверенности в отсутствии небольших по амплитуде артефактов от движений в частотной полосе дельта-ритма, данный ритм в работе не рассматривался. Поскольку распределение данных отличалось от нормального, то для сравнения значений СПМ ритмов ЭЭГ внутри групп, при разных экспериментальных ситуациях, был использован непараметрический критерий Вилкоксона, а для сравнения между группами – критерий Манна-Уитни. Для графического представления данных рассчитывали коэффициент вызванной синхронизации/десинхронизации (ВСД), по методу, предложенному рядом авторов [14, 5]. Метод основан на вычислении отношения изменений СПМ ритмов ЭЭГ при воздействии какого либо стимула по отношению к текущей ЭЭГ (фоновая запись). Для каждого частотного диапазона в каждом из исследуемых отведений коэффициенты ВСД вычислялись по формуле: ВСД = (S - F) / F, где S – средняя СПМ ЭЭГ при воздействии стимула речевого стимула (вторая ситуация), а F – средняя СПМ текущей фоновой ЭЭГ при открытых глазах (первая ситуация). Значения ВСД > 0 свидетельствуют о синхронизации ритмов ЭЭГ, т.е о росте СПМ по сравнению с фоновой записью, а ВСД < 0 – о десинхронизации ритмов ЭЭГ в данном отведении для вычисляемого частотного диапазона, т.е о падении СПМ данного ритма.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показано в наших предыдущих работах [15], дети из детских домов имеют заниженные показатели речевого развития, по сравнению с детьми из семей. Диаграмма представляющая процесс синхронизации/десинхронизации в ответ на прослушивание первых 4-х секунд речевого стимула у детей основной и контрольных групп, представлена на рис 1. В группе семейных детей (Б) была

выявлена значимая десинхронизация альфа-ритма в отведениях F7, O1 и O2. К угнетению альфа-ритма ведет, прежде всего, активация внимания при восприятии разнообразных значимых сигналов [16, 17, 18]. Топографические особенности десинхронизации альфа-ритма у детей контрольной группы при восприятии речи вполне согласуются с известными данными о том, что у большинства индивидов корковые регионы, отвечающие за восприятие и генерацию речи (центры Брока и Вернике), локализованы именно в левом полушарии. Десинхронизация альфа-ритма в затылочных областях, вероятно, связана с активацией зрительных отделов коры, связанных с поиском источника речи.

Также было отмечено значимое увеличение СПМ гамма-ритма в центральных и левом переднелобном отведениях. Вероятно, такие изменения связаны с начавшееся обработкой семантической информации. Это соответствует мнению ряда авторов [13] о том, что нарастание мощности гамма-ритма связано с протеканием когнитивных процессов у детей.

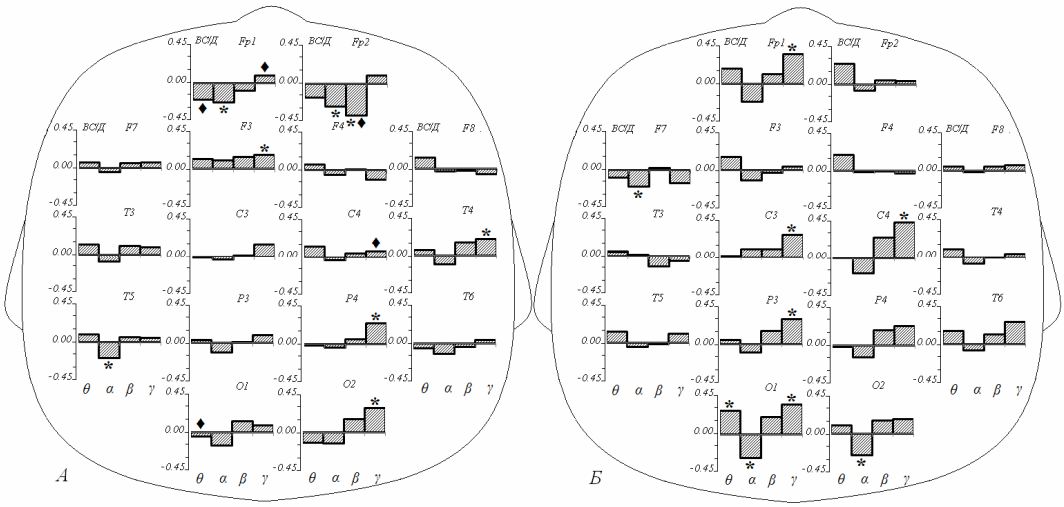


Рис. 1. Диаграмма коэффициентов, отражающих изменение спектральной плотности мощности ритмов ЭЭГ при прослушивании первых четырех секунд речевого стимула, по сравнению с фоновой записью у детей основной (А) и контрольной групп (Б). Каждый график соответствует определенному отведению. По оси абсцисс представлены ритмы ЭЭГ: тета-ритм (θ), альфа-ритм (α), бета-ритм (β) и гамма-ритм (γ). По оси ординат – значения коэффициента вызванной синхронизации/десинхронизации. Звездочками отмечены случаи значимого увеличения или уменьшения спектральной плотности мощности ритмов по сравнению с фоновой записью при $p \leq 0.05$. Ромбиками, на диаграмме основной группы (А), указаны достоверные отличия в значениях коэффициента синхронизации/десинхронизации у детей-сирот, по сравнению с детьми из семей, при $p \leq 0.05$.

В группе детей-сирот (А) также наблюдается тенденции к десинхронизации альфа-ритма. Однако, достоверное уменьшение СПМ альфа-ритма наблюдается только в переднелобных отведениях и левом задневисочном. Также в переднелобных отведениях происходит и десинхронизация бета-рита.

Коэффициент ВСД у детей основной группы, в ответ на начало речевого стимула, достигает значимо меньших значений, по сравнению с детьми из семей (на рис. 1. отмечено ромбиками). Вероятно, это связанно с «напряжением» ребенка в поиске источника речи. Действительно, дети-сироты могут испытывать некоторое замешательство в определении источника речи, так как в связи с особенностями проживания в детском доме нечасто сталкиваются с речью исходящей не от человека.

На рис. 2. представлена диаграмма синхронизации/десинхронизации СПМ ритмов ЭЭГ в момент прослушивания речи, по сравнению с фоновой записью, у детей основной (А) и контрольной (Б) групп. В контрольной группе испытуемых наиболее типичной реакцией на прямую речь было увеличение СПМ в диапазонах тета-, бета- и гамма- ритма по сравнению с уровнем указанных ритмов при регистрации текущей ЭЭГ в условиях относительного покоя. В частности, для тета-ритма статистически значимое увеличение СПМ (синхронизация) было зарегистрировано в заднелобных, височных и теменных отведениях левого полушария, а также в центральных отведениях и передневисочном отведении правого полушария. Исследования ряда авторов [16, 19, 20] свидетельствуют, что активация тета-ритма является неизменным компонентом перестройки паттерна ЭЭГ при активации когнитивных и эмоциональных процессов. Фазное возрастание СПМ данного ритма отмечено в период запоминания новой, эмоционально окрашенной информации. Для бета-ритма значимая синхронизация наблюдалась главным образом в заднелобных и височных отведениях. Синхронизация гамма-ритма выявлена в большинстве отведений (в 13 из 16) обоих полушарий. Предполагают, что генерация гамма-ритма связана с активностью пейсмекерных нейронов специфических и интраламинарных ядер таламуса, которые в подобной ситуации разряжаются пачками, следующими с частотой около 40 Гц. Данное явление приводит к усилению и синхронизации активности нейронов, сконцентрированных в ряде корковых регионов, что, как предполагают, является нейрофизиологической основой интеграции и осознания поступающей информации [21]. В нашей работе дети прослушивали новое для них стихотворение, и логично заключить, что процессы восприятия и осознания новой для ребенка информации требовали подключения объемных ресурсов головного мозга, что и отражалось в усилении гамма-ритма ЭЭГ в большинстве отведений обеих полушарий. У детей из дома ребенка прослушивание речевого стимула также вызывало статистически значимое увеличение СПМ в частотных диапазонах тета-, бета- и гамма-ритмов. Однако, количество отведений, в которых это произошло меньше, чем у детей контрольной группы. У детей-сирот меньшее значение коэффициента ВСД наблюдалось в 11 случаях (обозначено ромбиками на рис. 2.А). Для тета-ритма значимое увеличение СПМ было зарегистрировано в переднелобном и затылочном отведениях левого полушария, и височном отведении правого полушария. Для бета-ритма такое явление наблюдалось в переднелобном, височном и затылочном отведениях левого полушария. Значимое увеличение СПМ для гамма-ритма выявлено в половине отведений (в восьми из 16) расположенных преимущественно в левом полушарии. В частотном диапазоне альфа-ритма значимое снижение СПМ

наблюдалась в заднелобных и затылочных отведениях, а также в височных отведениях правого полушария. Однако, у детей сирот наблюдался меньший уровень десинхронизации альфа-ритма в отведении Т3.

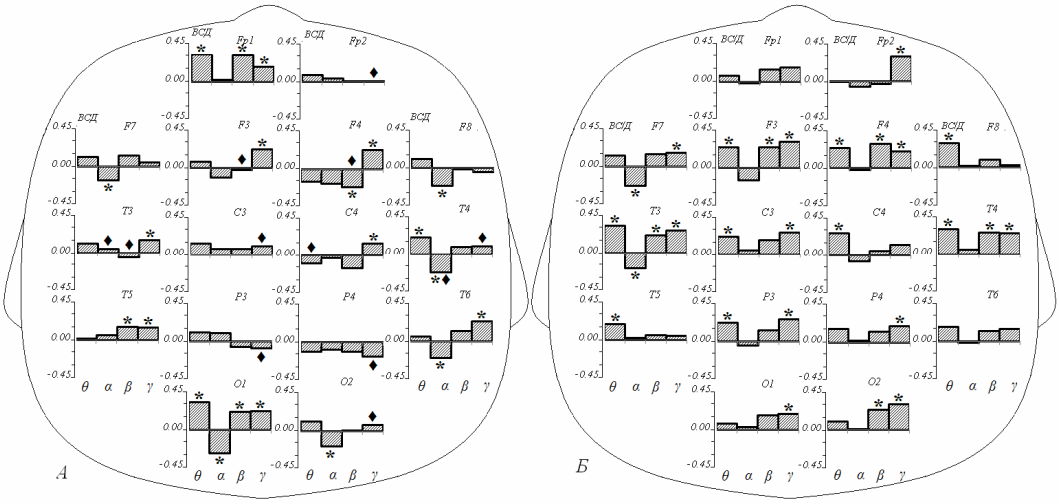


Рис. 2. Диаграмма коэффициентов, отражающих изменение спектральной плотности мощности ритмов ЭЭГ при прослушивании речевого стимула, по сравнению с фоновой записью у детей основной (А) и контрольной групп (Б). Каждый график соответствует определенному отведению.

По оси абсцисс представлены ритмы ЭЭГ: тета-ритм (θ), альфа-ритм (α), бета-ритм (β) и гамма-ритм (γ). По оси ординат – значения коэффициента вызванной синхронизации/десинхронизации. Звездочками отмечены случаи значимого увеличения или уменьшения спектральной плотности мощности ритмов по сравнению с фоновой записью при $p \leq 0.05$. Ромбиками, на диаграмме основной группы (А), указаны достоверные отличия в значениях коэффициента синхронизации/десинхронизации у детей-сирот, по сравнению с детьми из семей, при $p \leq 0.05$.

На рис. 3 представлена диаграмма изменения СПМ ритмов ЭЭГ непосредственно после прослушивания речевого стимула, по сравнению с фоновой записью.

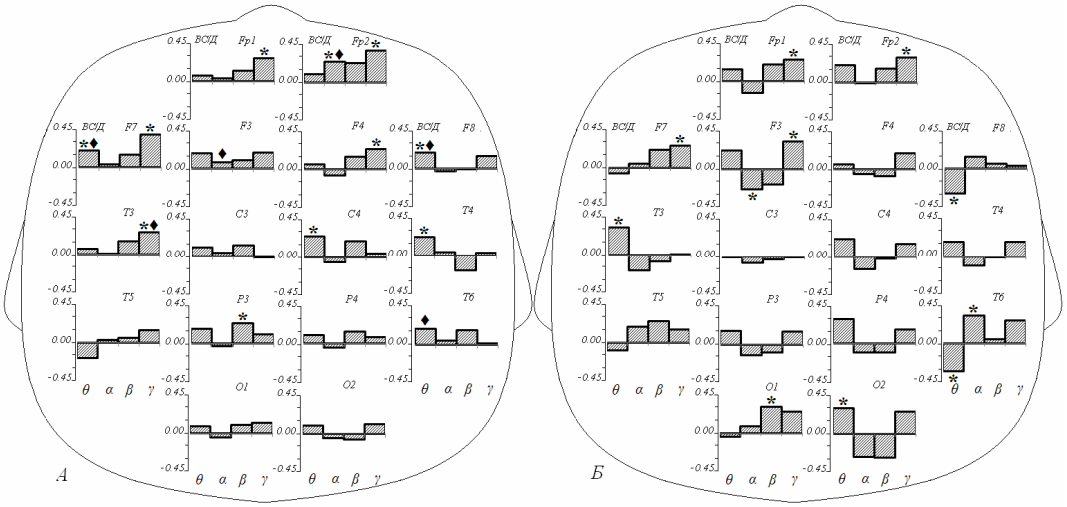


Рис. 3. Диаграмма коэффициентов, отражающих изменение спектральной плотности мощности ритмов ЭЭГ сразу после прослушивания речевого стимула, по сравнению с фоновой записью у детей основной (А) и контрольной групп (Б). Каждый график соответствует определенному отведению.

По оси абсцисс представлены ритмы ЭЭГ: тета-ритм (θ), альфа-ритм (α), бета-ритм (β) и гамма-ритм (γ). По оси ординат – значения коэффициента вызванной синхронизации/десинхронизации. Звездочками отмечены случаи значимого увеличения или уменьшения спектральной плотности мощности ритмов по сравнению с фоновой записью при $p \leq 0.05$. Ромбиками, на диаграмме основной группы (А), указаны достоверные отличия в значениях коэффициента синхронизации/десинхронизации у детей-сирот, по сравнению с детьми из семей, при $p \leq 0.05$.

Обращает на себя внимание, что у детей, как контрольной так и основной групп, зарегистрировано достоверное увеличение СПМ гамма-ритма в переднелобных и некоторых лобных отведениях. Это, вероятно, связанно с обдумыванием семантического содержания услышанного стихотворения. Также у детей-сирот наблюдалось повышенная синхронизация в частотном диапазоне тета-ритма в отведениях F7, F8 и T6. Вероятно, это связано с неуверенностью ребенка в окончании речевого стимула, и отражает напряжение процессов внимания.

Известно, что слышимая речь оказывает влияние на речевое развитие ребенка только тогда, когда она связывается ребенком с близкими и знакомыми взрослыми. Именно взрослые вводят ребенка в мир речевой действительности и формируют у него способность не только говорить, но и слушать. Речевое воздействие и слышимая речь неотделимы от конкретного человека. Глубокие эмоциональные связи ребенка с близкими людьми являются важнейшим условием возникновения и развития речи, в тоже время отсутствие значимого взрослого у детей-сирот ослабляет интерес к внешнему миру и снижает познавательную активность [22]. Выявленные нами особенности реактивности ритмов ЭЭГ при восприятии речевого сигнала у детей-сирот свидетельствуют о том, что социальная депривация, в условиях которой находятся дети-сироты, воспитываемые в доме ребенка, приводит

не только к психологическим, но и физиологическим изменениям. В целом можно отметить, что изменения в ЭЭГ детей-сирот при восприятии речевого сигнала выявлены в меньшем количестве отведений ЭЭГ по сравнению с ЭЭГ детей, воспитываемых в семье. Вероятно, это связано с тем, что у детей-сирот имеются задержки созревания не только речевых центров мозга (Брока и Вернике), но и ассоциативных полей, которые участвуют в самых сложных формах переработки информации. Возможно, такие изменения сопровождаются более поздней дифференцировкой нервных клеток коры и созреванием разных типов нейронов, снижением скорости роста дендритов и аксонов, недостаточной миелинизацией и снижением скорости образования синаптических контактов с другими клетками во всех областях мозга [23, 24].

Итоги данного исследования показывают необходимость разработки коррекционных программ и внедрение их в психолого-педагогическую работу в доме ребенка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Прослушивание речевого сигнала вызывает значительную синхронизацию тета-, бета- и гамма- ритмов у детей, а также десинхронизацию альфа-ритма.
2. В начале процесса восприятия речи у семейных детей десинхронизация альфа-ритма в левых заднелобных отведениях наступает раньше, чем у детей-сирот, что может свидетельствовать о более адекватном развитии речевых зон мозга.
3. У детей, воспитывающихся в детском доме, количество отведений со значимым увеличением гамма-ритма было существенно меньше чем у детей, воспитываемых в семье. Предполагается, что меньший уровень увеличения СПМ в данном диапазоне ЭЭГ свидетельствует о нарушениях в процессах осознания речевого сообщения детьми-сиротами и может являться следствием недостаточного развития нейронных сетей мозга, отвечающих за переработку вербальной информации.
4. В ближайшие четыре секунды после речевого воздействия сохраняется значимая синхронизация СПМ гамма-ритма в переднелобных регионах как у детей, воспитываемых в семье, так и у детей-сирот, что может свидетельствовать о работе префронтальных зон мозга, связанных с обдумыванием семантического содержания услышанного.

Список литературы

1. Rivera-Gaxiola M. Brain potentials to native and non-nativespeech contrasts in 7- and 11-month-old American infants / M. Rivera-Gaxiola, J. Silva-Pereyra, P.K. Kuhl // Dev. Sci. – 2005b. – Vol. 8. – P. 162–172.
2. Kuhl P.K. Is speech learning ‘gated’ by the social brain? / P.K. Kuhl // Dev. Sci. – 2007. – Vol. 10. – P. 110–120.
3. Цехмистренко Т. А. Структурные преобразования цито– и фиброархитектоники фронтальной коры мозга человека от рождения до 20 лет / Т.А. Цехмистренко, Н.А. Черных, И.К. Шеховцев // Физиология человека. – 2010. – Т.36. – С. 16–23.
4. Tommerdahl M. Minicolumnar activation patterns in SI cortex / M. Tommerdahl, O. Favorov, B. Whitsel // Cerebral Cortex. – 1993. – Vol. 3. – P. 399.

5. Krause C. Relative alpha desynchronization and synchronization during speech perception/ C. Krause, B. Porn, and H. Lang // Cognitive Brain Research.– 1997.–Vol. 5(3).– P. 295-299.
6. Juffer F. Behavior problems and mental health referrals of international adoptees: A meta-analysis / F. Juffer, M.H. Van Jzendoorn // J/ American Medical Association. – 2005. –Vol. 293(20).–P. 569-577.
7. Zeanach C.H. Attachment in institutionalized and non-institutionalized Romanian children / C.H. Zeanach, A.T. Smyke, S.F.M. Koga // Children development.– 2005.– Vol. 76. – P. 1015-1028.
8. Karel S.R. Analysis of environmental deprivation: Cognitive and social development in Romanian orphans / S.R. Karel, B.J. Freeman // J. of Child Psychology and Psychiatry.– 1994.– Vol. 35 (4). – P. 769-781.
9. Marshall P.J. Development of the EEG from 5 months to 4 years of age / P.J. Marshall, Y. Bar-Haim, N.A. Fox // Clin. Neurophysiology.– 2002.– Vol. 113(8).– P. 1199-1208.
10. Jennekens W. Topography of maturational changes in EEG burst spectral power of the preterm infant with a follow up at 2 years of age / W. Jennekens, HJ. Niemarkt, and M. Engels // Clinical neurophysiology.– 2012.– Vol. 123(11).– P. 2130-2138.
11. Strogonova T.A. EEG alpha rhythm in infants / T.A. Strogonova, E.V. Orekhova, I.N. Posikera // Clin. Neurophysiology.– 1999.– Vol. 110(6).– P. 997-1012.
12. Cuevas K. EEG and ECG from 5 to 10 Months of Age: Developmental Changes in Baseline Activation and Cognitive Processing During a Working Memory Task / K. Cuevas, M. A. Bell // Int. J. Psychophysiol. – 2011. – Vol. 80, No 2. – P. 119–128.
13. Gou Z. Resting frontal gamma power at 16, 24 and 36 months predicts individual differences in language and cognition at 4 and 5 years / Z. Gou, N. Choundhury, A.A. Benasich // Behav. Brain Res.– 2011.– Vol. 220(2).– P. 263-270.
14. Pfurtsheller G. Event-related synchronization (ERS): an electrophysiological correlate of cortical areas at rest / G. Pfurtsheller // Electroenceph. Clin. Neurophysiol. – 1992.– Vol. 83.– P. 62-69.
15. Белалов В.В. ЭЭГ- корреляты развития речи у детей сирот, возрастом до трех с половиной лет / В.В. Белалов, Ю.О. Дягилева, А.Я. Хрипун // Ученые записки Таврического национального Университета им. В. И. Вернадского. Серия: Биология, Химия. – 2013. – Т 26 (65). – № 1.– С. 3-9 .
16. Klimesch W. EEG alpha and theta oscillations reflect cognitive and memory performance: a review and analysis/ W. Klimesh // Brain Res. Rev.–1999– Vol. 29(2-3).– P. 169-195.
17. Wróbel A. Beta activity: a carrier for visual attention / A. Wróbel // Acta Neurobiol. Exp.–2000.–Vol. 60(2).– P. 247-260.
18. Ploner M. Oscillatory activity reflects the excitability of the human somatosensory system / M. Ploner, J. Gross, and L. Timmermann // Neuroimage.– 2006.– Vol. 32(3).– P. 1231-1236.
19. Buzsáki G. Theta oscillations in the hippocampus / G. Buzsáki // Neuron.– 2002.– Vol. 33(3).– P. 325-340.
20. Laufs H Where the BOLD signal goes when alpha EEG leaves / H. Laufs, J.L. Holt, and R. Elfont // Neuroimage.– 2006.– Vol. 31(4).– P. 1408-1418.
21. Zeman A. Consciousness / Zeman A. // Brain: a journal of neurology.– 2001.– Vol. 124(7).– P. 1263-1289.
22. Смирнова Е.О. Детская психология / Е.О. Смирнова. – СПб.: Питер, 2009. – 304 с.
23. Фарбер Д.А. Структруно-функциональная организация развивающегося мозга / Д.А. Фарбер, Л.К. Семенова, В.В. Алферова – Л.: Наука, 1990.– 198 с.
24. Микадзе Ю.В. Нейропсихология детского возраста / Ю.В. Микадзе.– СПБ.: Питер, 2008. – 288 с.

Бєлалов В.В. Динаміка сприйняття мови у дітей-сиріт віком двох з половиною - трьох із половиною років / В.В. Бєлалов, Ю.О. Дягілева, О.Я. Хріпун, І.Я. Тімуш, Г.А. Кулєнкова, В.Б. Павленко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 15-26.

Вивчали особливості зміни спектральної щільності потужності (СЩП) ритмів електроенцефалограми (ЕЕГ) у процесі сприйняття мови дітьми-сиротами (n = 41) і дітьми з сімей (n = 50) віком від двох з половиною до трьох з половиною років. Визначали зміни значень СЩП в діапазонах тета- (4-6 Гц), альфа - (7-10 Гц), бета - (11-29 Гц) і гамма- (30-45 Гц) ритмів, 16 відведень ЕЕГ при пред'явленні запису мови. Порівняння ЕЕГ при сприйнятті мови з фоновою записом поточної ЕЕГ в стані

відносного спокою виявило десинхронізацію альфа -, і синхронізацію тета-, бета- і особливо гамма-ритмів у відповідь на даний стимул. Також виявлено ряд відмінностей у рівні синхронізації/десинхронізації при впливі мовного стимулу, між дітьми-сиротами та дітьми з сімей. У дітей з сімей спостерігалося значуще збільшення СЩП гамма- ритму в 13 відведеннях обох півкуль, а у дітей-сиріт лише у восьми, розташованих переважно в лівій півкулі. Передбачається, що менший рівень збільшення СЩП в даному діапазоні ЕЕГ, свідчить про порушення в процесах усвідомлення мовного повідомлення дітьми-сиротами і може бути наслідком недостатнього розвитку нейронних мереж мозку, відповідальних за переробку вербальної інформації.
Ключові слова: електроенцефалограма, діти-сироти, сприйняття мови.

THE DYNAMICS OF SPEECH PERCEPTION IN ORPHANS TWO AND A HALF - THREE AND A HALF YEARS OLD

Bielalov V.V.[1], Dyagileva Iu.O.[1], Khripun A.Y.[2], Timysh I.Y.[2], Kulenkova A.A.[1], Pavlenko V.B.[1]

[1]Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine
[2]Children's House "Tree", Simferopol, Ukraine
E-mail: vadym.bielalov@gmail.com

We studied the features of the variation of power spectral density (PSD) rhythms of the electroencephalogram (EEG) during speech perception orphaned children (n = 41) and children of families (n = 50) between the ages of two and a half to three and a half years. We determined the changes in the ranges of values of SPM theta (4-6 Hz), alpha (7-10 Hz), beta (11-29 Hz) and gamma (30-45 Hz) rhythms, the 16 -lead EEG during the presentation of a voice recording. EEG during speech perception was divided into three time bands. The first four seconds of speech perception were the first band: the child initiates the process of speech perception. In the second range includes: mid- EEG and two seconds before and after a second or two. The third - four seconds immediately after the end of the speech stimulus: to determine the spectral characteristics of the EEG after the speech perception, thinking about the relevant semantic meaning. Comparison of the EEG in the perception of speech with background EEG recording of the current state of relative calm revealed a desynchronization of alpha and theta synchronization - , beta- and gamma rhythms, especially in response to a given stimulus. Listen to voice synchronization signal causes significant theta, beta, and gamma rhythms in children as well as the alpha rhythm desynchronization. At the beginning of the process of speech perception in family child -rhythm desynchronization in the left leads occipital is earlier than that of orphaned children, which may indicate a more adequate development of the speech areas of the brain. The children who are brought up in an orphanage, the number of leads with a significant increase in gamma rhythm was significantly less than that of children who are cared for in the family. It is assumed that a lower rate of increase in the range of SPM EEG evidence of irregularities in the process of realizing a voice message orphans , and may be the result of lack of development of neural networks of the brain responsible for processing verbal information . In the next four seconds after the impact of the continuing relevance of the speech synchronization SPM gamma rhythm in the

anterior frontal regions in both children who are cared for in the family, and children orphans, which may be indicative of the prefrontal areas of the brain associated with considering the semantic content of what he heard . It is known that audible speech affects the child's language development only when it is associated with a child close and familiar adults. It is adults introduce children to the world of speech reality and shape it has the ability to not only speak, but also to listen. Speech impact and audible speech are inseparable from the individual. Deep emotional connection with people close to the child are crucial for the emergence and development of speech , at the same time, the absence of significant adult children orphaned weakens interest in the outside world, and reduces the cognitive activity. We have identified particular reactivity of the EEG rhythms in the perception of speech in children orphaned suggest that social deprivation, in which the children are orphans, brought up in the home of the child , not only leads to psychological but also physiological changes . In general, it can be noted that changes in the EEG of orphans in the perception of the speech signal detected in fewer EEG compared with EEG children raised in a family. This is probably due to the fact that orphans are delayed maturation of not only the speech centers of the brain (Broca's and Wernicke), but also associative fields that are involved in the most complex forms of information processing. Perhaps these changes are accompanied by a later differentiation of nerve cells of the cortex and the maturation of different types of neurons, reducing the rate of growth of dendrites and axons, insufficient myelination and decrease the rate of formation of synaptic contacts with other cells in all areas of the brain.

***Keywords*:** electroencephalogram, orphans, speech perception.

References

1. M. Rivera-Gaxiola, J. Silva-Pereyra, P.K. Kuhl Brain potentials to native and non-nativespeech contrasts in 7- and 11-month-old American infants *Dev. Sci.* – 2005b. – Vol. **8**. –P. 162–172.
2. Kuhl P.K. Is speech learning ‘gated’ by the social brain? *Dev. Sci.* – 2007. – Vol. **10.** – P. 110–120.
3. T.A. Tsehmistrenko, N.A. Chernyh, I.K. Shehovtsev Strukturnye preobrazovaniya tsito– i fibroarhitektoniki frontal'noy kory mozga cheloveka ot rozhdeniya do 20 let *Fiziologiya cheloveka*. – 2010. – Vol.**36**. – P. 16–23.
4. M. Tommerdahl, O. Favorov, B. Whitsel *Minicolumnar activation patterns in SI cortex* / // Cerebral Cortex. – 1993. – Vol**. 3**. – P. 399.
5. C. Krause, B. Porn, and H. Lang Relative alpha desynchronization and synchronization during speech perception *Cognitive Brain Research*.– 1997.–Vol. **5**(3).– P. 295-299.
6. F. Juffer, M.H. Van Jzendoorn Behavior problems and mental health referrals of international adoptees: A meta-analysis *American Medical Association*. – 2005. –Vol. **293**(20).–P. 569-577.
7. C.H. Zeanach, A.T. Smyke, S.F.M. Koga Attachment in institutionalized and non-institutionalized Romanian children *Children development*.– 2005.– Vol. **76**. – P. 1015-1028.
8. S.R. Karel, B.J. Freeman Analysis of environmental deprivation: Cognitive and social development in Romanian orphans *J. of Child Psychology and Psychiatry*.– 1994.– Vol. **35** (4). –P. 769-781.
9. P.J. Marshall, Y. Bar-Haim, N.A. Fox Development of the EEG from 5 months to 4 years of age *Clin. Neurophysiology*.– 2002.– Vol. **113**(8).– P. 1199-1208.
10. W. Jennekens, HJ. Niemarkt, and M. Engels Topography of maturational changes in EEG burst spectral power of the preterm infant with a follow up at 2 years of age *Clinical neurophysiology*.– 2012.– Vol. **123**(11).– P. 2130-2138.
11. T.A. Strogonova, E.V. Orekhova, I.N. Posikera EEG alpha rhythm in infants *Clin. Neurophysiology*.– 1999.– Vol. **110**(6).– P. 997-1012.

12. / K. Cuevas, M. A. Bell EEG and ECG from 5 to 10 Months of Age: Developmental Changes in Baseline Activation and Cognitive Processing During a Working Memory Task *Int. J. Psychophysiol.* – 2011. – Vol. **80**, No 2. – P. 119–128.
13. Z. Gou, N. Choundhury, A.A. Benasich Resting frontal gamma power at 16, 24 and 36 months predicts individual differences in language and cognition at 4 and 5 years *Behav. Brain Res*.– 2011.– Vol. **220**(2).– P. 263-270.
14. Pfurtsheller G. Event-related synchronization (ERS): an electrophysiological correlate of cortical areas at rest *Electroenceph. Clin. Neurophysiol*. – 1992.– Vol. **83**.– P. 62-69.
15. V. V. Bielalov, Yu. O. Dyagileva, A. Ya. Hripun V.V. EEG- korrelyaty razvitiya rechi u detey sirot, vozrastom do treh s polovinoy let *Uchenye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo Universiteta im. V. I. Vernadskogo. Seriya: Biologiya, Himiya*. – 2013. – Vol. **26** (65). – № 1.– P. 3-9 .
16. Klimesch W. EEG alpha and theta oscillations reflect cognitive and memory performance: a review and analysis *Brain Res. Rev.*–1999– Vol. **29**(2-3).– P. 169-195.
17. Wróbel A. Beta activity: a carrier for visual attention *Acta Neurobiol. Exp*.–2000.–Vol. **60**(2).– P. 247-260.
18. M. Ploner, J. Gross, and L. Timmermann Oscillatory activity reflects the excitability of the human somatosensory system *Neuroimage.*– 2006.– Vol. **32**(3).– P. 1231-1236.
19. Buzsáki G. Theta oscillations in the hippocampus *Neuron*.– 2002.– Vol. **33**(3).– P. 325-340.
20. H. Laufs, J.L. Holt, and R. Elfont Where the BOLD signal goes when alpha EEG leaves *Neuroimage.*– 2006.– Vol**. 31**(4).– P. 1408-1418.
21. Zeman A. Consciousness *Brain: a journal of neurology*.– 2001.– Vol. **124**(7).– P. 1263-1289.
22. Smirnova E.O. Detskaya psihologiya. – *SPb.: Piter*, 2009. – 304 p.
23. D.A. Farber, L.K. Semenova, V.V. Alferova Struktruno-funktsional'naya organizatsiya razvivayuschegosya mozga – *L.: Nauka*, 1990.– 198 p.
24. Mikadze Yu.V. Neyropsihologiya detskogo vozrasta.– *SPB.: Piter*, 2008. – 288.

Поступила в редакцию 12.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 27-34.

УДК 537.86:52.7+58.027

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГРАВИТРОПИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ РАСТЕНИЙ ПРИ ЭКРАНИРОВАНИИ ПОСТОЯННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ МАГНИТНОГО ПОЛЯ. РОЛЬ ЧАСТОТ ШУМАНА

Богатина Н.И.[1], Шейкина Н.В.[2]

[1]Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины, Харьков, Украина
[2]Национальный фармацевтический университет, Харьков, Украина
E-mail: n_bogatina@rambler.ru

Была изучена зависимость гравитропической реакции корней кресс-салата от амплитуды переменного магнитного поля для различных частот при отсутствии постоянного магнитного поля. Показано, что она имеет пороговый характер. Порог находится при значениях магнитной индукции 1-2 мкТл. Зависимость гравитропической реакции не зависит от частоты и для частот Шумана она такая же, как и для других частот.
Ключевые слова: переменное магнитное поле, порог воздействия, гравитропическая реакция, частоты Шумана, экранирование.

ВВЕДЕНИЕ

Для проверки нашей гипотезы влияния постоянного и комбинированного магнитного поля на биологические объекты, подробно изложенной в работе [1], было проведено исследование влияния переменного магнитного поля различных частот и амплитуд на биологические объекты при условии экранирования постоянной составляющей магнитного поля.

Кроме того, исследовалось влияние переменного магнитного поля при экранировании постоянной составляющей, на частотах Шумана.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Как уже нами отмечалось неоднократно, необходимо получить хорошо воспроизводимые магнитные условия. Подробно метод получения таких условий был описан нами в целом ряде работ [2-6]. В большинстве этих работ использовали многослойные пермаллоевые экраны, а постоянное или комбинированное магнитное поле создавали внутри них с помощью коаксиальных соленоидов. Несмотря на хорошее уменьшение постоянной составляющей магнитного поля Земли (до 1000 раз), было показано, что создание искусственного магнитного поля внутри пермаллоевых экранов неминуемо ведет к увеличению магнитных шумов, связанных с протеканием тока по соленоидам. Снизить существенно уровень магнитных шумов возможно лишь,

используя сверхпроводящий магнитный экран с теплым рабочим объемом (рис.1). В этом экране можно замораживать магнитное поле от 5 нТл до 43 нТл. Амплитуда спектральной плотности магнитного шума такого экрана приведена на рис.2. Как хорошо видно из рис.2, для свинцового цельного сверхпроводящего экрана удается снизить магнитный шум на частоте 50 Гц до уровня 0.2 нТл/Гц$^{0.5}$ и ниже (приблизительно в 100 раз по сравнению с пермаллоевым экраном). Область 1/f шума при этом смещается до 0.01 Гц по сравнению с 0.5 Гц для пермаллоевого экрана.

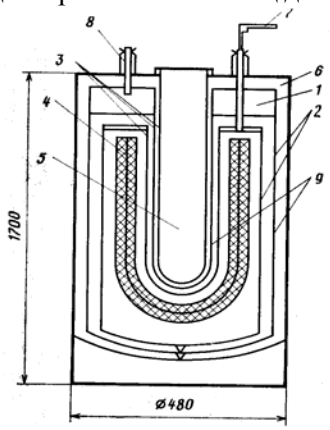


Рис.1. 1 – объем для жидкого гелия, 2 – внешний гелиевый криостат, 3 – изолирующий криостат, 4 – сверхпроводящий магнитный экран, 5 – теплый рабочий объем, 6 – верхний фланец, 7 – трубка для заливки жидкого гелия, 8 – трубка для заливки жидкого азота, 9 – азотные экраны изолирующего (3) и внешнего гелиевого криостатов.

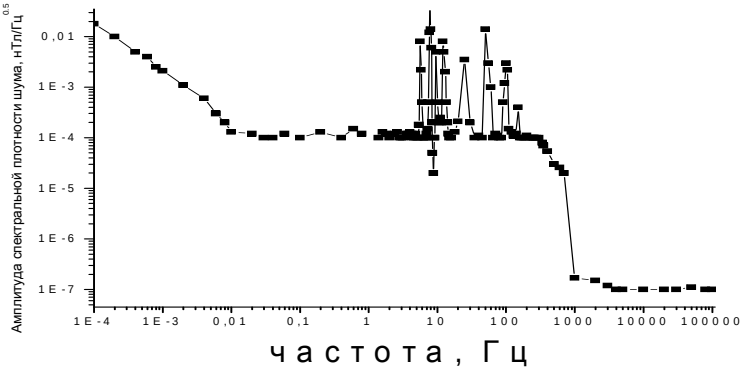


Рис.2. Зависимость спектральной плотности магнитного шума внутри теплого объема сверхпроводящего экрана (применялся свинцовый экран) от частоты. Измерения проведены с помощью СКВИД – градиентометра. Кривая соответствует остаточному магнитному полю5 нТл при его максимальном выталкивании.

Из рисунков хорошо видно, что в спектре присутствуют частоты колебания здания (5.6 и 9.5 Гц), так и шумановские частоты (7.8 Гц, 12.5 Гц и 23 Гц), а также частоты 50, 100 и 150 Гц.

Двухдневные проросшие семена помещали в остаточное замороженное магнитное поле, переменную составляющую создавали с помощью соленоида, помещенного внутрь сверхпроводящего экрана. Семена проращивали так, что корни были прямыми, без изгибов [1–6].

Располагали корешки параллельно Земле, т.е. перпендикулярно силе гравитации и направлению переменного магнитного поля. Корешки помещали во влажную термостабилизированную камеру (влажность 100%, изменение температуры не более 0,2^{o} за сутки).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты для двух частот представлены на рис. 3 – 7.

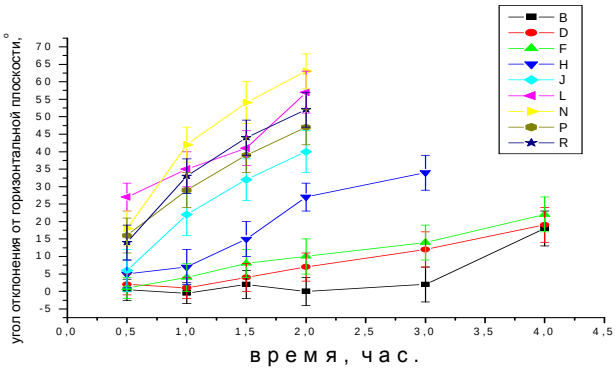


Рис.3. Временные зависимости угла отклонения от горизонтальной плоскости при частоте переменной составляющей f=20 Гц для различных амплитуд переменного магнитного поля: кривая B – амплитуда переменной составляющей магнитного поля B_{AC} =0; D – B_{AC} =350 нТл;; F – B_{AC} =600 нТл; H - B_{AC} =1.35 мкТл; J – B_{AC} = 2 мкТл; L – B_{AC} =4 мкТл; N - B_{AC} =10 мкТл; P - B_{AC} =14 мкТл; R - B_{AC} =18.5 мкТл.

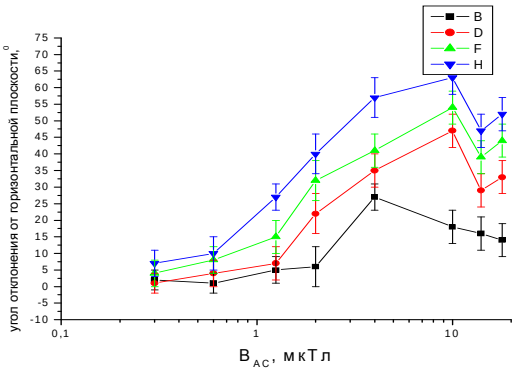


Рис.4. Зависимости угла отклонения от горизонтальной плоскости при частоте переменной составляющей f=20 Гц от амплитуды переменной составляющей магнитного поля.

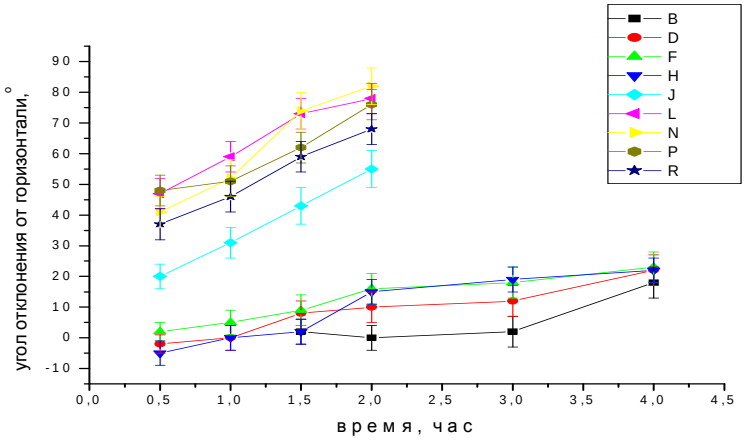


Рис.5. Временные зависимости угла отклонения от горизонтальной плоскости при частоте переменной составляющей f=7.8 Гц для различных амплитуд переменного магнитного поля: кривая B – амплитуда переменной составляющей магнитного поля B_{AC} =0; D – B_{AC} =350 нТл;; F – B_{AC} =600 нТл; H - B_{AC} =1.35 мкТл; J – B_{AC} =2 мкТл; L – B_{AC} =4 мкТл; N - B_{AC} =10 мкТл; P - B_{AC} =14 мкТл; R – B_{AC} =18.5 мкТл.

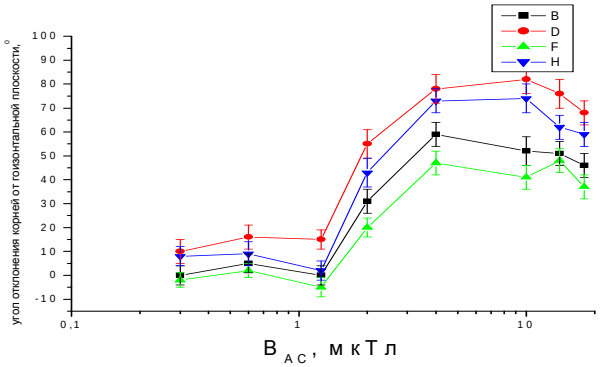


Рис.6. Зависимости угла отклонения от горизонтальной плоскости при частоте переменной составляющей f=7.8 Гц от амплитуды переменной составляющей магнитного поля. Кривая B соответствует времени 0.5 часа, D -1 часу, F – 1.5 часам, H – 2 часам.

0.5 час. 1 час. 1.5 час.

B_{AC} = 8.65 мкТл, f= 6.85 Гц

0.5 час 1 час. 1.5 час

B_{AC} =40 мкТл, f= 30 Гц

Рис.7. Фотографии корней кресс-салата через 0.5, 1 и 1.5 часа в переменном магнитном поле ,параллельном силе гравитации при двух значениях амплитуд и частот переменного магнитного поля: B_{AC} = 8.65 мкТл, f= 6/85 Гц и B_{AC} =40 мкТл, f= 30 Гц.

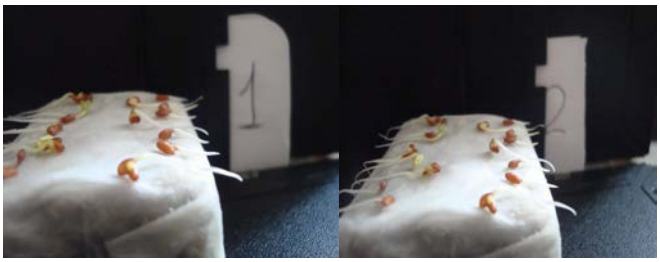


Рис. 8. Фотографии корней кресс-салата через 1 и 2 часа в остаточном магнитном поле B_{DC} = 5 нТл и B_{AC} =0.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Часть времени корни проводят в магнитном поле ниже порога [7]. Если амплитуда переменной составляющей магнитного поля выше пороговой, а частоты достаточно большие, так что на время наблюдения приходится много периодов, то картина не должна

отличаться от картины влияния постоянного магнитного поля. Амплитуды по величине также не должны значительно отличаться от пороговых амплитуд в постоянном магнитном поле. Это и наблюдается в эксперименте. Биологический эффект носит пороговый характер по амплитуде, и величина порога порядка 2 мкТл (такая же, как и в постоянном магнитном поле). Здесь следует отметить, что эффект на частоте Шумана 7.8 Гц ничем не отличается от эффекта на других частотах. Эксперимент на частотах Шумана проводили в 2 вариантах. В первом варианте измерения проводились для хорошо известных значений частот 7.8, 14, 20, 26 и 33 Гц. Во втором варианте биологический эффект (гравитропическая реакция) была измерена на частотах Щумана, которые были измерены непосредственно перед измерением биологического эффекта с помощью СКВИД – магнетометра. Настройка на частоту Шумана производилась каждые полчаса во время фиксации гравитропической реакции (с помощью фото). Обычно изменение частоты Шумана не превышает 0.3 Гц/час, что составляет, меняет менее .4%.

Было показано, что независимо от частоты и ее совпадения с частотой Шумана биологический эффект остается таким же. Гравитропическая реакция в переменном магнитном поле с амплитудой менее 1.5 – 2 мкТл ссущественно ослабляется. При амплитудах 4 мкТл и выше гравитропическая реакция не отличается от реакции в Земном магнитном поле. (Уровень магнитного шума был в 10000 раз меньше, чем в Земных условиях). Порог воздействия увеличивается для частот ниже 0.002 Гц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной вывод заключается в том, что в условиях резкого падения величины магнитного поля Земли, можно с успехом заменить его переменным магнитным полем. Это приведет к адаптации растений к новым условиям. Магнитный шум также может заменить постоянное магнитное поле. Это очень важно в периоды, когда магнитное поле Земли меняет свой знак, проходя через 0.

Список литературы

1. Богатина Н.И. Влияние ориентации корней кресс-салата и кукурузы относительно комбинированного магнітного поля на изменение их гравитропической реакции. Эксперимент и новая гіпотеза, механізм адаптации //Н.И. Богатина, Н.В. Шейкина, Е.Л. Кордюм //«Вчені записки Таврійського національного університету імені В. І. Вернадського» - Серія «Біологія, хімія» - 2012 - Т.25, №2. - С. 16-31.
2. Шейкина Н.В. Влияние комбинированного магнитного поля на гравитропическую реакцию растений и спектр электромагнитного излучения, генерируемого ими в процессе роста // Н.В. Шейкина, Н.И. Богатина, Е. Л. Кордюм // Радиофизика и электроника. – 2005. – Т.10, №2. – С.331 – 335.
3. Bogatina N.I. A weak combined magnetic field changes root gravitropism // N.I. Bogatina, E.L Kordyum, Ya. M.Kalinina, N.V Sheykina // Advances in Space Research (a COSPAR information). – 2005. –V. 36, №7. – P. 1229 – 1236.
4. Kordyum E. Cyclotron-based effects on plant gravitropism // E. Kordyum, N. Bogatina, M. Sobol .et al. // Journal of Advances in Space Reseach, - 2007. - V 39, №7. - P. 1210 – 1218.
5. Кордюм Е.Л. Біологічна дія комбінованого магнітного поля на гравітропічну реакцію кореня Lepidium Sativum L.// Е.Л.Кордюм, Н.И. Богатина, М.А. Соболь и др. // Укр..ботан. журн. – 2008. – Т. 65, №1. – С. 141 – 157.

6. Богатина Н.И. Активация действия сверхнизких доз биологически активных соединений комбинированным магнитным полем // Н.И. Богатина, Н.В. Шейкина// Фізика живого. – 2010. - Т.18, №2.- С. 56-62.
7. Богатина Н.И. Изменения гравитропической реакции, вызванные постоянным магнитным полем. / Н.И. Богатина, Н.В. Шейкина, Е.Л. Кордюм //Біофізичний вісник.- 2006. - №17(1). – С. 78 – 82.

Богатина Н.І. Вплив змінного магнітного поля на гравітропічну реакцію рослин за умов екранування постійної составної магнітного поля. Роль частот Шумана. // Н.І. Богатіна, Н.В. Шейкіна // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 27-34.
Було вивчанню залежність гравітропічної реакції коренів крес-салату від амплітуди змінного магнітного поля за умов відсутності постійного магнітного поля. Довелено, що вона має поріг. Поріг знаходиться при значенні магнітної індукції, яке дорівнює 1-2 мкТл. Гравітропічна реакція ні залежить від частоти та для частот Шумана вона така сама, як і для інших частот.
Ключові слова: змінне магнітне поле, поріг дії, гравіитропічна реакція, частоти Шумана, екранування.

EFFECT OF ALTERNATIVE MAGNETIC FIELD ON PLANTS GRAVITROPIC REACTION UNDER THE CONDITIONS OF ABSENCE OF STATIC COMPONENTS OF MAGNETIC FIELD. THE SHUMAN'S FREQUENCIES ROLE

Bogatina N.I. [1]***, Sheykina N.V.*** [2]

[1]***Institute for Low Temperature Physics & Engineering of National Academy of Science of Ukraine, Kharkov, Ukraine***
[2]***National University of Pharmacy, Kharkov, Ukraine***
E-mail: n_bogatina@rambler.ru

To check our hypothesis of the influence of static and combined magnetic fields on the biological objects the investigation of alternative magnetic field of different frequencies and amplitudes on the biological objects was fulfilled under the conditions of absence of static magnetic field components. All measurements were treated in superconductive magnetic shield with warm volume. The magnetic field from 5 nT up to 43 nT may be frozen in the shield. The magnetic noise may be decreased for the leaden bulk shield until the level 0.2 nT/Hz$^{0.5}$ at the frequency 50 Hz and less (approximately by 100 times less than in μ-metal shield). The region of 1/f noise is displaced to 0.01 Hz compared with 0.5 Hz in μ-metal shield.2-days germinated seeds were located in the remained frozen magnetic field. The alternative component was created by means of solenoid, located in the shield. The seeds were germinated so that the roots were straight without curves.The roots were located parallel to the Earth and so perpendicular to gravitation force and alternative magnetic field direction. The roots were located in the damp (with 100% humidity) chamber with constant temperature (changes were less than 0,2^{o} during a day). The dependences of angles of cress roots divergence from the horizontal place on time at wide region of amplitudes of alternative magnetic field (from some nT until 50 μT) and wide diapason of frequencies (from parts of Hz until 50 Hz) were studied in details. It was found that the gravitropic reaction has the threshold at the

curve of dependence of roots divergence angle on amplitude. At amplitudes less than 1.3 μT the gravitropic reaction of cress roots was decreased essentially. But at the amplitudes more than 4 μT the gravitropic reaction didn't differ from the reaction in static magnetic field with the same induction. The magnetic field (it didn't depend whether it was alternative or static) from some amplitude began to influence on the reaction studied. The influence consisted in the essential increase of gravitropic reaction (see fig.)

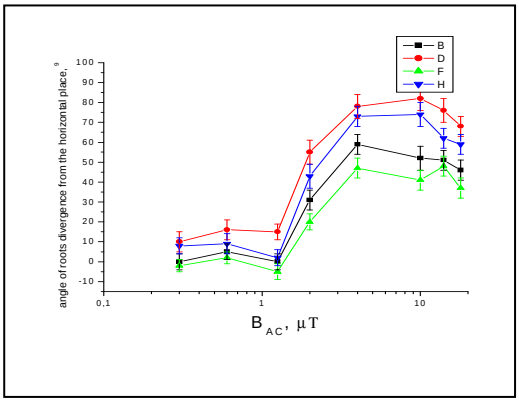


Fig. Dependence of angle of root divergence from the horizontal place at the frequency of alternative component of magnetic field f= 6.85 Hz on the amplitude of the alternative component of magnetic field. Curve F corresponds to time 0.5 hour, B -1 hour, H – 1.5 hours, D – 2 hours.

The explaining of the effect follows from two hypotheses: taking in to account of membrane electric field; Ca ions flow by narrow directed stream.

The roots in the alternative magnetic field are located the part of time in zero magnetic fields and so it leads to decreasing of gravitropic reaction. In magnetic field that has the amplitude more than of definite magnitude the ion bunch widens and captures more channels. So the gravitropic reaction has to accelerate until the definite limit. The limit is determined by ions free length.

At Shuman frequencies the measurements were fulfilled in two variants. At first variant the measurements of gravitropic reaction were fulfilled at the well known magnitudes of Shuman' frequencies 7.8, 14, 20, 26 и 33 Hz. At second variant the biological effect (gravitropic reaction) was measured at the Shuman's frequencies that had been measured just before the biological effect measurements by means of SQUID magnetometer. The tuning for the measured Shuman frequency was fulfilled every half an hour during the gravitropic reaction fixation (by means of photo). The Shuman's frequency change didn't exceed usually 0.3 Hz/hour that was less than 4%. It was shown that independently of the frequency and its coinciding with the Shuman's one the biological effect was the same. The gravitropic reaction at the amplitudes less than 1.5 -2 μT was slowed essentially. From the amplitude 4 μT and more the gravitropic reaction didn't distinguish from the gravitropic reaction in the magnetic field of the Earth. (The magnetic noise level was by 10000 times less than under the Earth conditions). The main conclusion was that under the conditions of the Earth's magnetic field decreasing it may be substituted by the alternative magnetic field. Magnetic noise might substitute the static magnetic field too.

Keywords: alternative magnetic field, the threshold of action, gravitropic reaction, Shuman's frequencies, shielding.

Поступила в редакцию 21.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 35-44.

УДК 612.211-055.2-053.02

ФУКЦИОНАЛЬНЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ В ОЦЕНКЕ ВОЗРАСТНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИКИ ДЫХАНИЯ И ГАЗОВОГО ГОМЕОСТАЗА ЖЕНЩИН

Буков Ю.А., Бурбанова О.Н.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: tnu–fr@ rambler.ru

Проведены исследования механики дыхания и газового гомеостаза женщин различных групп. Выявлены возрастные особенности и их функциональные взаимосвязи.
Ключевые слова: женщины возрастных групп, механика дыхания, газовый гомеостаз.

ВВЕДЕНИЕ

Выявление возрастных особенностей развития функциональных систем организма человека, представляется актуальной проблемой физиологии. С позиций теории функциональных систем нормальное состояние человека может быть определено как слаженное взаимодействие функциональных систем различного уровня организации в их иерархических, мультипараметрических и временных соотношениях по горизонтали и вертикали, обеспечивающие оптимальный для жизнедеятельности организма гомеостаз и адаптацию условиям среды обитания [1]. В свою очередь поддержание определённого уровня гомеостаза в соответствии с возрастными энергетическими потребностями организма в значительной степени определяется адекватными приспособительными изменениями структуры легких и функций системы внешнего дыхания. Органам дыхания принадлежит особая роль по обеспечению кислородного режима организма, регуляции окислительно-восстановительных процессов и обеспечении кислотно-основного баланса. Как правило, возрастные морфологические и функциональные изменения, нарушения обменных процессов, снижение адаптационных возможностей стареющего организма способствуют возникновению эндогенных предпосылок к развитию дисфункционального дыхания [2]. В этой связи, очевидно, существует возможность использования показателей системы внешнего дыхания в качестве критериев, позволяющих определять темпы старения человека [1, 2]. К числу наиболее ранних возрастных изменений относятся нарушения вентиляционной функции, определяемые, в первую очередь, механическими свойствами аппарата дыхания и уменьшением просвета бронхов. Снижающиеся вентиляционные способности в свою очередь существенно изменяют кинетику респираторных газов, что может найти свое отражение в формировании гипоксических или гиперканических

состояний [2, 3]. Очевидно, возрастные изменения системы внешнего дыхания развиваются в результате специфических морфофункциональных сдвигов параметров респираторного аппарата и нарушений структурно-функциональных взаимосвязей, что в итоге приводит к резкому ограничению приспособительных возможностей стареющего организма. Выявление взаимосвязей между показателями механики дыхания и параметрами газообмена позволит определить возрастную направленность и степень выраженности функциональных изменений, определяющих роль механики дыхания в обеспечении газового гомеостаза организма [4, 5].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Было обследовано 80 женщин в четырех возрастных группах. Первую группу составили молодые женщины в возрасте 20-30 лет, вторую - женщины зрелого возраста (31-45 лет), третья группа состояла из женщин среднего возраста (46-60 лет) и в четвертую группу были включены женщины пожилого возраста (61-75 лет). Функциональное состояние респираторной системы изучали методом пневмотахометрии с использованием прибора «Спиро-Тест РС» с компьютерной обработкой регистрируемых показателей. При этом фиксировали следующие функциональные показатели: объём легочной вентиляции (VE, л/мин), дыхательный объём (VT, мл), частоту дыхательных движений (f, цикл/мин), пиковую объёмную скорость (ПОС, л/с), мгновенную объёмную скорость на уровне 25, 50, 75 % ЖЕЛ (МОС 25, МОС 50, МОС 75, л/с), среднюю объёмную скорость на уровне 25-75 % ЖЕЛ (СОС25-75, л/с), среднею объёмную скорость на уровне 75-85 % ЖЕЛ (СОС 75-85, л/с), ЖЕЛ выхода (ЖЕЛвыд, л), резервный объём вдоха (РОвд, мл), резервный объём выдоха (РОвыд, мл),). Оценивали уровень дыхания (УД, отн.ед) по соотношению РОвыд/РОвд.

Фракционное содержание кислорода и углекислого газа в пробах выдыхаемого и альвеолярного (FEO2, FECO2, FAO2, FACO2, об.%) воздуха определяли с использованием газоанализаторов ПГА-КМ и ПГ-ДУМ. В дальнейшем рассчитывали скорость потребления кислорода (VO2, мл/мин) и выделения углекислого газа (VCO2, мл/мин), вентиляционный эквивалент по кислороду (ВЭО2, отн.ед), дыхательный коэффициент (R, отн.ед.) Объемные показатели приведены к условиям BTPS, а показатели газообмена к альвеолярным. Исследования проводились в условиях относительного покоя. Результаты обрабатывались статистически с использованием t-критерия Стьюдента и корреляционного анализа. Для корреляционного анализа использовались только фактические значения регистрируемых параметров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования вентиляционной функции системы внешнего дыхания и показателей механики респираторного аппарата свидетельствуют о значительных изменениях регистрируемых показателей по мере увеличения возраста женщин (Таблица 1).

Таблица 1.

Показатели механики дыхания обследуемых женщин различных возрастных групп (X+Sx)

Показатели	**20-30 лет**	**31-45лет**	**46-60 лет**	**61-75лет**
ЖЕЛ (л)	3,58±0,09	3,88±0,12	3,19±0,09*	2,14±0,1***
Ровд (л)	1,89±0,08	2,11±0,1	2,2±0,09	1,5±0,14
РОвыд/РОвд. резерв дых.	0,65±0,02	0,7±0,05	0,51±0,05	0,3±0,05***
Ровыд (л)	1,19±0,09	1,41±0,09	1,07±0,1	0,3±0,11***
ПОС (л/с)	5,82±0,23	6,1±0,24	5,18±0,31*	4,21±0,25***
МОС25 (л/с)	5,64±0,2	5,34±0,26	4,71±0,25**	3,69±0,29***
МОС50 (л/с)	4,33±0,16	4,18±0,26	3,47±0,25*	2,83±0,23***
МОС75 (л/с)	2,21±0,16	1,91±0,18	1,69±0,16**	1,36±0,17***
СОС25/75 (л/с)	3,63±0,26	3,23±0,24	2,97±0,2*	2.49±0.23***
СОС75/85 (л/с)	1,86±0,18	1,66±0,16	1,32±0,19*	1.16±0.18***

*- достоверность различий представлена относительно группы женщин молодого возраста: * p< 0,05; ** p< 0,01; *** p< 0,001.

Так, наиболее высокими вентиляционными способностями обладали девушки и женщины зрелого возраста. Показатели функциональных резервов в большей части находились в диапазоне 95-110 % относительно должных значений. Жизненная ёмкость легких как интегральный параметр, отражающий адаптационные возможности респираторной системы, составлял в среднем 3,5-4,0 литра. Возможности для осуществления вентиляционной функции определялись увеличением РОвд в среднем до 2,0 л и РОвыд в пределах 1,19-1,41 литра. Для женщин этих возрастных групп характерен также относительно низкий уровень дыхания, определяемый отношением РОвыд/Ровд, которое составляло 0,65-0.70 отн.ед., что способствовало созданию условия для повышения альвеолярной вентиляции. Значительное влияние на вентиляционные возможности оказывали показатели скорости воздушного потока в бронхах различного калибра. Исследования объёмно-скоростных параметров форсированного выдоха позволили оценить функциональное состояние бронхолегочной системы и сократительные способности респираторной мускулатуры. Показатели пиковой объёмной скорости и МОС 25, зависящие в первую очередь от сократительных способностей инспираторных и экспираторных мышц, а также эластичности лёгочной ткани и подвижности реберно-позвоночных сочленений, обеспечивали увеличение общей респираторной поверхности за счет мобилизации ацинусов. На уровне средних и мелких бронхов объёмно-скоростные характеристики бронхиальной проходимости находились в пределах должных значений [6].

При обследовании женщин среднего возраста отмечено снижение ряда вентиляционных показателей и объёмно-скоростных характеристик форсированной

экспирации. К числу таких изменений следует отнести уменьшение ЖЕЛ главным образом за счет снижения РОвыд. При этом отмечалось формирование низкого уровня дыхания. Показатель РОвыд/Ровд составлял в среднем 0,51±0,05 отн.ед., что может является свидетельством усиления процессов элиминации метаболической углекислоты из альвеолярного пространства. Снижающиеся с возрастом функциональные резервы системы внешнего дыхания связаны также с ограничением объёмно-скоростных характеристик воздушного потока в бронхах всех уровней. Так, уменьшение значений ПОС на 15,0%, ($p<0,05$), МОС 25 на 17,0 %, ($p<0,05$) относительно девушек в большей части связано с потерей сократительной способности респираторной мускулатуры и ограничением подвижности грудной клетки у женщин этой возрастной группы. Однако более существенные изменения в показателях бронхиальной проходимости были отмечены на уровнях средних и малых бронхов. Падение значений МОС50 на 20,0 %,($p<0,05$), МОС 75 на 23,0 %, ($p<0,01$), СОС 75/85 на 30,0 %, ($p<0,01$) относительно молодых обследуемым может быть проявлением рестриктивных изменений в бронхах, уменьшения их диаметра и эластичности стенок.

Анализ показателей механики респираторного аппарата женщин пожилого возраста показывает, что инволюционные процессы в системе внешнего дыхания были наиболее выражены в этой возрастной группе. Резкое ограничение вентиляционных способностей связано с уменьшением ЖЕЛ примерно на 40,0% относительно женщин молодого возраста, ($p<0,01$) в значительной степени за счёт резкого падения РОвыд, значения которого не превышали 0,30±0,05 л, ($p<0,01$). Перераспределение составляющих ЖЕЛ в сторону увеличения роли РОвд. в активизации вентиляционной функции может свидетельствовать о перестройке структуры дыхательного цикла в сторону усиления значения инспираторной активности в формировании необходимого уровня лёгочной вентиляции. Приспособительное значение в этой ситуации может иметь снижение рефлекса Геринга-Брейера, ослабление афферентной импульсации с лёгких. Обратная информация с рецепторного аппарата лёгких обычно ограничивает амплитуду дыхательных движений. Вот почему снижение рефлекса Геринга-Брейера, обратной афферентации с лёгких к старости ослабляет демпфирующее значение этого механизма саморегуляции и способствует поддержанию амплитуды дыхательных движений в условиях ограничения их множеством структурных сдвигов [7, 8]. Выраженные изменения выявлены также в показателях бронхиальной проводимости. Снижение значений ПОС на 28,0%, ($p<0,01$), МОС 25 на 35,0%, ($p<0,01$), относительно женщин молодого возраст, можно связать с усилением инволюционных процессов в респираторных мышцах, приводящих к ослаблению их сократительной способности. Кроме того возрастные изменения приводят к уменьшению диаметра бронхов, что в свою очередь способствует снижению объёмно-скоростных показателей воздушного потока. Наиболее существенные изменения в показателях бронхиальной проводимости были зафиксированы на уровне МОС75, СОС 25/75, СОС 75/85, снижение которых в среднем до 40,0%, ($p<0,001$) можно связать с изменением тонуса мелких бронхов и общей площади

поперечного сечения дыхательных путей, которые вовлекаются в обструктивный процесс в первую очередь [3].

Таким образом, выявленные возрастные особенности механики респираторного аппарата женщин оказывали существенное влияние на вентиляционную функцию и кислородный режим организма в целом.

Процессы газообмена в лёгких и газовый гомеостаз организма женщин также были подвержены существенным возрастным изменениям (Таблица 2).

Таблица 2.

Показатели газообменной функции системы внешнего дыхания обследуемых женщин различных возрастных групп (X+Sx)

Показатели	**20-30 лет**	**31-45лет**	**46-60 лет**	**61-75лет**
VT (мл)	620,02±34,12	570,01±30,21	529,87±28,96**	430,08±29,7***
F (цкл/мин)	17,2 ± 0,50	18,10±0,86	17,34±0,79	18,98±0,80
VE (л/мин)	10,58 ± 0,58	10,26±0,27	8,70±0,39**	7,81±0,39***
VO2 (мл/мин)	386,97±20,32	365,98±15,12	270,02±16,1***	217,36±19,12
VCO2 (мл/мин)	300,81±17,11	296,22±16,56	221,11±19,23**	182,85±18,37***
ВЭ отн.ед.	27,49 ±0,90	28,19±1,00	32,37±0,90*	36,00±0,7***
ДК отн.ед.	0,78±0,02	0,81±0,01	0,82±0,02	0,84±0,02***
PACO2 (мм рт ст)	27,75±0,54	26,85±0,60	26,01±0,51	25,11±1,2*
PAO2 (мм рт ст)	113,60±1,27	114,88±1,54	116,14±3,5	118,11±3,7**
PECO2 (мм рт ст)	20,25±0,91	20,61±2,10	17,92±1,38	16,70±1,3**
PEO2 (мм рт ст)	122,95±2,90	123,64±3,65	127,20±4,5	132,22±3,20*

*- достоверность различий представлена относительно группы женщин молодого возраста: * p< 0,05; ** p< 0,01; *** p< 0,001.

Этапное снижение объёма лёгочной вентиляции с 10,58±0,58 л/мин у молодых женщин до 7,81±0,39 л/мин у женщин пожилого возраста, (p<0,001) определялось перестройкой паттерна дыхания и усилением доли частотной компоненты в реализации вентиляционной функции. Зарегистрирована возрастная динамика снижения обменных процессов и перераспределение основных источников энергообразования. В первую очередь это касалось уровня основного обмена. У женщин пожилого возраста в состоянии относительного покоя значения VO2 уменьшились более чем на 40,0%, (p<0,001), а скорость выделения CO2 упала на 39,0 %, (p<0,001) по отношению к группе молодых женщин. Снижение роли аэробного звена в энергообеспечении с возрастом способствовало усилении роли гликолитического фосфорилирования в энергетическом балансе организма, что нашло своё отражение в возрастной динамике увеличения дыхательного коэффициента. Так, у молодых женщин отношение VCO2/VO2 не превышало значений 0,78±0,02 отн.ед., свидетельствуя о высокой эффективности

метаболических процессов. В дальнейшем с возрастом этот показатель неуклонно увеличивался и группе женщин пожилого возраста достиг значений 0,84+0,02 отн.ед., ($p<0,001$). На фоне изменения энергетического баланса организма отмечалась возрастная динамика снижения эффективности легочной вентиляции, падение которой в пожилом возрасте составило более 30,0 %, ($p<0,001$). Изменения условий газообмена в лёгких сопровождалось коррекцией газового гомеостаза организма. Состав выдыхаемого и альвеолярного воздуха с возрастом изменялся однонаправлено: pCO2 снижалось, а pO2 увеличивалось. Так, напряжение CO2 в альвеолах лёгких у пожилых женщин уменьшилось примерно на 10,0 % ($p<0,05$), тогда как в пробах выдыхаемого воздуха на 17,5 %, ($p<0,05$). При этом значения PEO2 повысились до 132,21±3,3 мм рт.ст,($p<0,05$), а в альвеолах лёгких парциальное давление кислорода оставалось стабильным.

Поддержание нормального уровня напряжения кислорода в альвеолярном газе очевидно связано с учащением дыхания, замедлением кровотока в капиллярах, повышением чувствительности хеморецепторов к CO2 и ослаблением импульсации с механорецепторов [9, 8]. Однако эти компенсаторные изменения не обеспечивали оптимальный газовый гомеостаз организма.

Поскольку выявленные возрастные особенности затрагивают не только морфологические изменения в респираторном аппарате, но и связаны с перестройкой механизмов регуляции газового гомеостаза, то оценка взаимосвязей между параметрами механики дыхания и газового состава воздушной среды организма позволит определить функциональную направленность возрастных изменений в структуре системы регуляции кислородного режима организма. С этой целью были рассчитаны парные коэффициенты корреляции между фактическими показателями механики дыхания и газового состава выдыхаемого и альвеолярного воздуха (Таблица 3).

Женщины молодого возраста обладали наиболее эффективными механизмами гомеостатического регулирования. Для них характерным являлось наибольшее число корреляционных связей между показателями механики респираторного аппарата и газового гомеостаза, что можно связать с наличием достаточного числа степеней свободы для выбора наиболее оптимального уровня приспособительного эффекта. Преобладание обратной отрицательной корреляционной зависимости между исследуемыми параметрами свидетельствовало об оптимизации гомеостатических эффектов, связанных с участием эффекторов, реализация функциональных резервов которых определяется исключительно их исходным морфофункциональным состоянием [10]. Так, напряжение CO2 в альвеолах лёгких и в выдыхаемом воздухе тесным образом связано с показателями бронхиальной проводимости на уровне средних, мелких бронхов и бронхиол, где скорость воздушного потока определяется только эластичностью бронхиальной стенки и не зависит от сократительных способностей респираторной мускулатуры. Напряжение кислорода в альвеолярном пространстве связано с показателями Ровд, и РОвыд., соотношение которых характеризует уровень альвеолярной вентиляции, который, в свою очередь, непосредственно влияет на кислородный режим организма.

Таблица 3.

Корреляционные связи изучаемых показателей у женщин различных возрастных групп

Показатели	20-30 лет	31-45лет	46-60 лет	61-75лет
VE- PECO2		0,51		
VT- PAO2			-0,49	
ПОС-PAO2		0,62		
ПОС-PACO2				0,50
МОС25-PAO2		0,50		
МОС25-PECO2				-0,48
МОС50-PECO2				
МОС75-PECO2	-,061			
МОС75-PACO2	0,46			
СОС25/75-PACO2	0,48			
СОС25/75- PACO2	-0,61		0,62	
СОС 75/85-PECO2		0,48		
ЖЕЛ-PACO2	0,57		0,50	-0,47
ЖЕЛ-PECO2				0,74
Ровд-PAO2	-0,56			
Ровд-PECO2				0,65
Ровыд-PACO2		0,49		
Ровыд-PAO2	0,50			

У женщин второй группы наряду с уменьшением количества корреляционных связей полностью исчезают обратные отрицательные корреляции между показателями механики дыхания и напряжением респираторных газов. Очевидно, гомеостатическое регулирование в этой возрастной группе связано, в первую очередь, с вовлечением в процесс функциональных резервов бронхолёгочной системы, что сопряжено с дополнительными энергетическими тратами.

Женщины среднего возраста обладали наименьшими возможностями включения параметров механики дыхания в процессы гомеостатического регулирования. Уровень pO2 в альвеолах лёгких определялся у них величиной дыхательного объёма, а наличие высокой корреляционной связи PACO2 с показателями COC25/75 и ЖЕЛ свидетельствует о повышении роли респираторной мускулатуры в реализации приспособительного эффекта.

В пожилом возрасте отмечено увеличение числа корреляционных связей между показателями механики дыхательного аппарата и парциальным давлением респираторных газов по сравнению с женщинами среднего возраста. При этом направленность корреляционных взаимосвязей в первую очередь была связана с кинетикой углекислоты и в меньшей степени с регуляцией p02 в организме. Как было отмечено ранее для женщин этой возрастной группы, вследствие возрастных изменений в бронхо-лёгочной системе, характерным являлось формирование крайне низкого уровня дыхания, способствующего вымыванию метаболической

углекислоты, что в свою очередь приводило к гипокапнии. В силу того, что РОвыд. с возрастом резко снижается, то в какой-то степени регуляция уровня С02 переходит РОвд. Вместе тем сохранение достаточно высокой способности к инспирации обеспечивала приемлемый уровень альвеолярной вентиляции, способствующий переносу кислорода из альвеолярного газа в кровь легочных капилляров [4]. В связи со снижением проводимости бронхов и сократительной способности дыхательной мускулатуры особое значение в регуляции уровня С02 отводится использованию функциональных резервов аппарата дыхания.

Таким образом, возрастные изменения в респираторном аппарате приводят к перестройке процессов газообмена в лёгких, что проявлялось нарушением баланса углекислоты в организме, связанного с изменением условий гомеостатического регулирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявленные возрастные изменения в состоянии механики дыхания определялись снижением вентиляционных показателей и объёмно-скоростных характеристик форсированного выдоха. По мере увеличения возраста обследуемых женщин ограничение вентиляционных способностей было связано с проявлением рестриктивных изменений в бронхах, перестройкой структуры дыхательного цикла, падением сократительных способностей респираторной мускулатуры.
2. Отмечена возрастная динамика снижения уровня основного обмена, усиление роли гликолитических процессов в энергетическом балансе организма женщин по мере старения. Возрастное снижение эффективности дыхания сопровождалось коррекцией газового гомеостаза, связанной, в первую очередь, с кинетикой углекислоты в организме.
3. На основании данных корреляционного анализа определено, что наиболее эффективными механизмами гомеостатического регулирования газового гомеостаза обладали молодые женщины. С возрастом обеспечение оптимальных значений газообмена сопровождалось включением функциональных резервов в механизмы регуляции. У пожилых женщин ослабление вентиляционной функции и бронхиальной проводимости сопровождалось усилением роли инспирации в регуляции кислородного режима организма.

Список литературы

1. Коркушко О.В., Чеботарев Д.Ф., Чеботарев Н.Д. Возрастные изменения дыхательной системы при старении и их роль в развитии бронхо-легочной патологии / О.В. Коркушко, Д.Ф. Чеботарев, Н.Д.Чеботарев // Украшський пульмонолопчний журнал.- 2005.- №3. - С. 35-41.
2. Белозерова Л.М. Метод определения биологического возраста по спирометрии / Белозерова Л.М., Одегова Т.В. // Киническая геронтология . 2006.. №3. С. 53-56.
3. Анохин, П.К. Принципиальные вопросы общей теории функциональных систем / П.К. Анохин — М.: Наука, 1971. — 61 с.
4. Ройтберг, Г.Е. Система органов дыхания / Г.Е. Ройтберг, А.В. Струтын- ский - М.: Бином-пресс, 2005. - 464 с.
5. Richter, D.W. Cardiorespiratory control / D.W. Richter, K.M. Spyer // Central regulation of autonomic functions. - New York: Oxford Univ. Press, 1990. -P. 189-207.

6. Гельфгат, Е.Б. Изменения гемодинамики при изометрической нагрузке у здоровых людей / Е.Б. Гельфгат, Ю.Н. Беленков, О.Ю. Атьков // Кардиология. - 1984. - №3. - С. 52-56.
7. Vovk S. Effecto acumulativo de cargas de treino e o intervalo recuperativo / Vovk S. Desportivo. - 1998. - Vol. 3. - № 1. - p. 61 - 63.
8. Simonova O. PWC-170 test from Russian CF children / Simonova O., Kapranov N., Vasiliev D. European Respiratory Journal, V. 16, Supp. 31, August 2000, 122s, P 910.
9. Судаков, К.В. Физиология. Основы и функциональные системы: Курс лекций / К.В. Судаков. - М.: Медицина, 2000. - 784 с.
10. Солодков, А.С. Физиологические основы адаптации к физическим нагрузкам / А.С. Солодков // Теория и практика физической культуры. - 1990.-№6.-С. 10-16.

Буков Ю.О. Функціональні взаємозв'язки в оцінці вікових особливостей механіки дихання і газового гомеостазу жінок // Ю.О. Буков, О.М. Бурбанова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 35-44.
Проведено дослідження механіки дихання і газового гомеостазу жінок різних груп. Виявлено вікові особливості та їх функціональні взаємозв'язки.
Ключові слова: жінки вікових груп, механіка дихання, газовий гомеостаз.

FUNCTION RELATIONSHIPS IN THE ASSESSMENT OF AGE-RESPIRATORY MECHANICS AND GAS HOMEOSTASIS WOMEN

Bukov Y.A., Burbanova O.N.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: tnu–fr@ rambler.ru

An emerging problem in physiology is the identification of physiological age-specific features of the functional systems of the body. The respiratory system has the special role of regimenting the body's oxygen intake, regulation of redox processes and ensuring the acid-base balance. Typically age morphological and functional changes , metabolic disorders and reduced adaptive capacity of the aging of the body contribute to the emergence of endogenous prerequisites for the development of dysfunctional breathing. In this regard, there is the possibility of using indicators of external respiration as criteria to determine the pace of human aging.

We examined 80 women in four age groups. The functional state of the respiratory system was studied by pneumotachometry with computer analysis of the performance levels. The fractional content of oxygen and carbon dioxide in samples of exhaled and alveolar (FEO2, FECO2, FAO2 , FACO2 , vol. %) air was determined using a gas analyzer PHA -CM and PG- DUM . Subsequently, the oxygen consumption rate was calculated (VO2, ml / min), carbon dioxide gas (VSO2 ml / min) , the equivalent vent oxygen (VEO2 , otn.ed) and respiratory quotient (R, RLU)

The youngest age group have the most effective mechanisms of homeostatic regulation. They produced the the largest number of correlations between mechanical respiratory system and gas homeostasis. The predominance of negative feedback correlation between the studied parameters is indicative of the optimization of homeostatic effects associated

with effectors, the implementation of the functional reserves are determined solely by their initial morphofunctional state.

The second group showed a decrease in the number of correlations disappear completely, reversing the negative correlation between respiratory mechanics and energized respiratory gases.

The third age group were least able to activate the settings of respiratory mechanics in the process of homeostatic regulation.

The oldest group show marked increase in the correlations between mechanical ventilator and the partial pressure of respiratory gases , compared with women of the third group or middle aged.

Identified age-related changes in the state of respiratory mechanics were determined by reduction of the ventilation parameters and three speed characteristics of the forced exhalation. With increasing age of women surveyed, restricting the ventilation capacity was associated with the manifestation of restrictive changes in the bronchi , an overhaul of the structure of the respiratory cycle , the fall of the contractility of the respiratory muscles.

Marked age changes reduce the basal metabolism , strengthening the role of glycolytic processes in the energy balance of the body of women as they age . Age-related decline in performance was accompanied by a correction of breathing gas homeostasis associated primarily with the kinetics of carbon dioxide in the body.

On the basis of the correlation analysis determined that theyoungest women had the most effective mechanisms of homeostatic regulation of gas homeostasis. In the oldest women weakening ventilation function and bronchial conductivity was accompanied by strengthening the role of inspiration in the regulation of the oxygen regiment of the body.

Keywords: women age group, the mechanics of breathing, gas homeostasis.

References

1. Korkushko O.V., Chebotarev D.F., Chebotarev N.D. Age-related changes in the respiratory system during aging and their role in the development of broncho -pulmonary pathology, Ukrainian Journal of Pulmonology . 2005 . № 3 . S. 35-41 .
2. Belozerova, L.M, Odegova T.V. Method for the determination of biological age by spirometry , Cynic gerontology . 2006 . № 3 . S. 53-56 .
3. Anokhin P.K. The principal questions of the general theory of functional systems - Moscow: Nauka, 1971. 61 .
4. Roytberg G.E., Strutynsky A.B. Respiratory system, M. Bean Press, 2005. 464 .
5. Richter, D.W. Cardiorespiratory control. Central regulation of autonomic functions. - New York: Oxford Univ. Press, 1990. -P. 189-207.
6. Gelfgat E.B., Belenkov J.N, Atkov O. Hemodynamic changes during isometric exercise in healthy, Cardiology. 1984. № 3. S. 52-56.
7. Vovk S. Effecto acumulativo de cargas de treino e o intervalo recuperativo. Desportivo. - 1998. - Vol. 3. - № 1. - p. 61 - 63.
8. Simonova O., Kapranov O, N, Vasiliev D. PWC-170 test from Russian CF, European Respiratory Journal, V. 16, Supp. 31, August 2000, 122s, P 910.
9. Sudakov K.B. Physiology. Basis and functional systems: Lectures / KV Perch. Moscow: Medicine, 2000. 784.
10. Solodkov A.C., The physiological basis of adaptation to physical stress, Theory and Practice of Physical Culture. 1990.№ 6. S. 10-16.

Поступила в редакцию 26.08.2013

Scientific Notes of Taurida V.I. Vernadsky National University
Series «Biology, chemistry». Vol. 26 (65). 2013. No 3. P. 45-53.

UDK 599.5:56.012

TAPHONOMY OF STRANDED SMALL CETACEANS: GENERAL ASPECTS AND IMPACT OF THE COAST

Gol'din P.E.[1] , Vishnyakova K.A.[1,2], Gladilina E.V.[1]

[1]Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukrain
[2]South Scientific Research Institute of Marine Fisheries and Oceanography, Kerch, Ukraine
E-mail: pavelgoldin412@gmail.com

We provide the first summarizing report of preservation rates of carcasses of stranded harbour porpoises, bottlenose and common dolphins on the beaches of the Sea of Azov and the Black Sea in 2000–2013. Remains are preserved on a coastline during a warm season (with daily maximum air temperatures 10–36°C) from 3–102 days (harbour porpoises) to 7 years (bottlenose dolphins). Interspecies differences in preservation rate are generally explained by body size. However, neonates rapidly decompose independent of their species and body size. The main factor of coastal geography affecting the preservation rate is the type (origin) of the beach, i.e. dominating abrasion or accumulative process, rather than its geographical position, orientation or relation to wind or current directions. 50% preservation rate for carcasses of harbour porpoises on abrasion or mixed abrasion and accumulative beaches is attained at 34–58 days, and on accumulative beaches it is attained at 16–17 days. Another factor is the seasonal wave activity washing off or burying carcasses in autumn and winter. Unusual weather conditions can produce favourable environments for mummification and extraordinarily long carcass preservation.
Keywords: cetaceans, harbour porpoise, bottlenose dolphin, taphonomy, strandings, carcass decomposition, beach, abrasion, accumulation.

INTRODUCTION

Analysis of strandings is a useful tool in monitoring of cetacean populations. However, this method has some limitations [1, 2]. First of all, the number of reported strandings (reporting rate) is only indirectly associated with the population state, and it can be presented as the function of

Abundance x Mortality rate x Buoyancy x Drift conditions x Discovery rate

For example, the stranding rate can rise when a population increases or a mass mortality event occurs, or in winter (when buoyancy increases due to enlarged blubber layer), or under favourable weather conditions. However, the discovery rate is at least as important, as the other listed factors, and in its turn, it is determined by

Recovery effort x Preservation rate

The latter factor depends on human activities (removal or burial) and on natural processes of burial and decomposition, i.e. early stages of taphonomic transition.

Assessment of this factor is important in planning an adequate recovery effort, which is necessary for effective discovery of stranded carcasses.

Another application of taphonomy is paleontological research including reconstruction of circumstances of fossil deposition and preservation. Such a historical reconstruction often has to be grounded on comparison with observed modern processes, and the deficit of this kind of data is felt [3, 4, 5].

Here we report some results of taphonomic study of small cetaceans stranded on the coastline of the Sea of Azov and the Black Sea. In particular, we examined general time frames of carcass decomposition and the impact of stranding location (geography and type of the beach) on the taphonomic process.

MATERIALS AND METHODS

Data were collected from field excursions along the coastline of the Sea of Azov and the Black Sea in 2000–2013 (Fig. 1).

The data are available from four coastal areas on the southern coast of the Sea of Azov:

(1A) Chokrak Lake bar, mixed accumulative and abrasion coast, sandy and shell beach, 30–50 m wide, north orientation;

(2A) Rifov Bay, an accumulative coast, sandy beach, 10–40 m wide, north-east orientation;

(3A) Tarkhan Cape, an abrasion coast, stone and pebble beach, 0–25 m wide, north and north-east orientation;

(4A) Barzovka, mixed abrasion and accumulative coast, sandy and pebble beach, 5–30 m wide, north and north-east orientation.

In addition, occasional observations were made in the Bulganak Bay, mixed abrasion and accumulative coast, sandy and pebble beach, 0–25 m wide, north and north-west orientation.

The data were obtained from four coastal areas on the Black Sea coast:

(1B) Coast of the Kalamita Gulf between Novofyodorovka and Nikolaevka: a mixed accumulative and abrasion coast (described in a number of studies [6, 7, 8]), sandy and pebble beach, 0–50 m wide, west orientation;

(2B) Coast of the Feodosiya Gulf, central part: an abrasion and accumulative coast, sandy and pebble beach, 0–40 m wide, south orientation;

(3B) Chauda Cape: an abrasion coast, pebble beach, 0–10 m wide, west orientation;

(4B) Coast of the Kerch Peninsula near Yakovenkovo: an abrasion and accumulative coast, sandy beach, 10–50 m wide, south orientation.

Exact locality (geographical coordinates), date, geographical orientation of the coast, beach type, weather conditions (water and air temperature, wind force and direction, wave activity, precipitation), species, body size, age and sex category, body condition and stage of decomposition were recorded. Marking of selected carcasses was conducted.

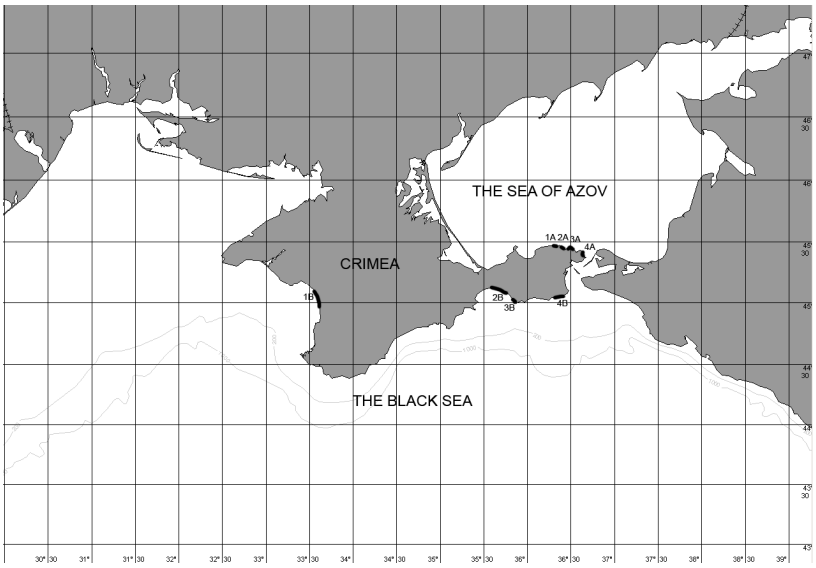


Figure 1. The region of study. Codes for coastal areas are indicated in the Material and Methods section.

Neonates were considered as specimens with healing umbilicus and non-erupted teeth; current year born animals not matching these criteria were considered as calves. Stages of decomposition were identified as following: (1) live stranding; (2) fresh carcass, no visible decomposition marks; (3) early decomposition; (4) advanced decomposition; (5) mummification or skeletonizing. Beach types were identified following Zenkovich (1958) [6]. Harbour porpoise carcasses were traced during warm season only ("summer" in a broader sense), at maximum daily air temperatures 10–36°C, to avoid biases associated with temperature and humidity regimes.

Statistical comparison of mean values was calculated using Chi-square test. Preservation rates were estimated from linear regressions.

RESULTS AND DISCUSSION

Harbour porpoise

In total, data on the fate of 380 carcasses were encountered during this study, 205 (including 40 neonates) from the Sea of Azov and 175 (including 9 neonates) from the Black Sea. The stranded animals were 0–20 years old; body length range was within 50–160 cm; body weight range was within 2–70 kg. Thus, our sample included all age and size classes typical for the Black Sea porpoises *Phocoena phocoena relicta* [9].

The Sea of Azov. The maximum period of carcass preservation was recorded as 102 days (Bulganak Bay, 2011). Time intervals of 76 and 70 days were also recorded; however, the most of carcasses were recorded on the beach no longer than for 50 days (Table 1).

No neonates have been recorded as preserved for more than 7 days. Transition of a neonate carcass from the stage 2 to the stage 4 was within 36 hours; body and skeleton parts have being lost for this time interval due to wave activity and scavenging. On the contrary, calf carcasses decomposed at the same rate as older animals. No age (excluding neonate) or sex differences in preservation rate were discovered.

No carcasses have been preserved on a beach as long as September. While some of them were being observed during summer, classified as stage 4 or 5, with no or little marks of further decomposition, none of them has remained by October.

Data from 2011 significantly differed from the other years: better preservation was recorded on all beaches, regardless the type or orientation.

The most consistent data on the preservation rate were obtained from the multi-year series of observations made on the beach of the Tarkhan Cape (fig. 2), which includes 90 traced carcass fates (excluding neonates) during 2000–2011. This area was chosen as a model because it was an unpopulated coast with almost no visitors. This is an example of a relatively high preservation rate: as linear regression predicts, 50% of carcasses are preserved on 34 days.

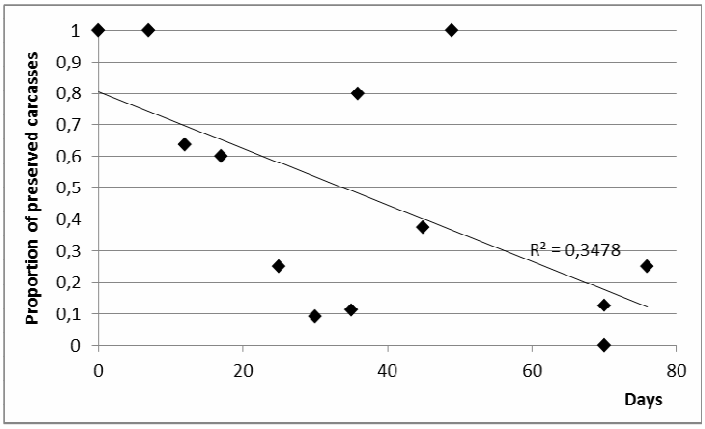


Figure 2. Preservation rates of carcasses of harbour porpoises on a beach on the Tarkhan Cape, the Sea of Azov. The linear regression line is shown.

The areas with dominating accumulative processes, Rifov Bay and Chokrak bar, were characterized by rapid burial of carcasses: the most of them were recorded once only. The longest preservation period, as recorded, was 36 days. The exception was the sample of porpoises stranded in 2011 when an unusually high preservation rate (0.82) was recorded on 49 days in the Rifov Bay.

Transition of partly submerged or floating carcasses from the stage 2 to the stage 3 was observed as lasting within 24 to 48 hours in summer, at water temperature of 25°C. Body mass was dropping by nearly 40% during this time interval (body mass of a live animal was estimated from linear measurements of a stranded carcass [10]). When a carcass was on the open air, this process lasted less than 24 hours. So the decomposition rate of harbour porpoises at initial stages is generally similar to that of human carcasses [11].

Interestingly, the preservation rates of cetacean carcasses perfectly match the earlier reported pattern of preservation of marine litter at the coasts of the Kerch Peninsula [12], so they reflect general regularities of material transfer.

Table 1.

Preservation rates of carcasses of harbour porpoises *Phocoena phocoena* (excluding neonates) on beaches of different origin.

Region	Type of the coast	Number of traced fates of carcasses	Estimated time interval for 50% preservation, days	Estimated time interval for 10% preservation, days	The longest recorded preservation, days
The Sea of Azov (3A): Tarkhan Cape	Abrasion	90	34	78	76
The Sea of Azov (1A, 2A, 4A): Chokrak bar, Rifov Bay, Barzovka	Accumulative and abrasion	75	17	37	50
The Black Sea (1B): Kalamita Gulf	Accumulative and abrasion	41	16	42	53
The Black Sea (2B): Feodosiya Gulf	Abrasion and accumulative	78	39	70	57
The Black Sea (3B): Chauda Cape	Abrasion	27	44	80	80
The Black Sea (4B): Yakovenkovo (2011 only)	Abrasion and accumulative	20	58	102	93

The Black Sea.

The maximum period of carcass preservation was recorded as 93 days (Yakovenkovo, 2011). Like at the Sea of Azov, 2011 was the year when the preservation rate was especially high, and during other years preservation intervals were within 60 days (Table 1).

Notably short preservation intervals were found at the coast of the Kalamita Gulf known by active processes of accumulation and transport of sand and detritus [6–8]: they were extremely similar to those at accumulative Azov coasts. Abrasion coasts of Chauda and Kyz-Aul capes showed the highest preservation rates, slightly exceeding those of the Tarkhan Cape.

As in the Sea of Azov, no carcasses have been preserved on a beach as long as September: none of the summer strandings has remained by October.

Bottlenose dolphin and common dolphin

Data on fates of 26 bottlenose dolphins (including 5 neonates) and 7 common dolphins were summarized in this study (Table 2). Neonate and calf bottlenose dolphins at the age less than 1 year old, up to 140 cm long and ca.30 kg weight, are rapidly decomposed, and none of them was recorded later than a month after the finding. So these carcasses are more similar in their decomposition rates to neonate porpoises, which are 4–10 times lighter, than to adult porpoises of the same size category: a similar decay pattern has been reported for pigs [13]. The carcasses of older bottlenose dolphins were robust to environmental conditions. Most of them were preserved during all the warm season (from March to October), many of them without visible changes. However, almost all carcasses were swept off during the period from October to February. The only specimen left for more than a year was a dolphin stranded on the Tarkhan Cape in May 2007: its vertebral column has been observed by the end of the study in August 2013. Carcasses of common dolphins well preserved during two months, similar to bottlenose dolphins, but none of them was observed during the whole warm season (Table 2).

Table 2.

Preservation rates of carcasses of dolphins (excluding neonates).

Species	Number of traced fates of carcasses	Estimated time interval for 50% preservation, days	Estimated time interval for 10% preservation, days	The longest recorded preservation, days
Bottlenose dolphin *Tursiops truncatus*	21	152	263	2645
Common dolphin *Delphinus delphis*	7	75	115	89

General regularities

Strong interspecies variation in carcass preservation rates is clearly explained by differences in mean body weight (see also [14]) and can be described by a linear regression (fig. 3). However, this trend does not include neonates, which are rapidly decomposed regardless the species and body size, and it obscures fine-scale within-species variation due to environmental factors.

The main physical factors contributing to carcass preservations were the type of the coast and the season. Porpoise carcasses better preserved on the coasts with dominating abrasion process and rapidly buried on accumulative coastlines. The carcasses well preserved during the spring and summer season and were quickly destroyed by autumn and winter storms. In the course of this study, we found no significant differences in preservation rates, which could be caused by coast orientation and dominating wind or

current directions, on the contrary to our earlier research summarizing data from a small part of this sample [16].

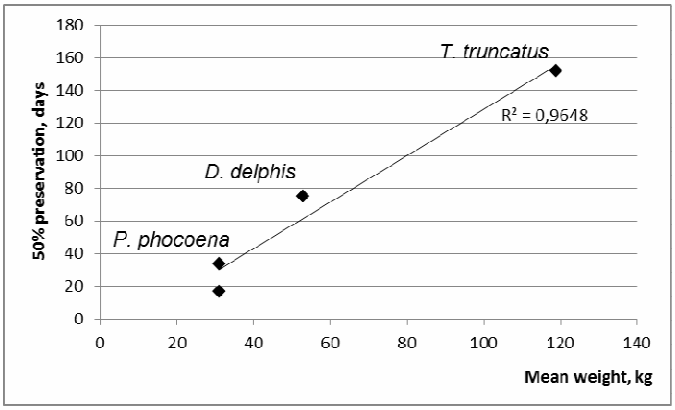


Fig. 3. Interspecies variation of carcass preservation rate, mean weight vs. 50% preservation in days. Mean weights follow Kleinenberg (1956) [15], preservation values follow the Tables 1 and 2.

A time-dependent taphonomic anomaly was identified: in 2011 preservation rates were unusually high on all coastlines regardless other factors. It is explained by high stranding rate in May and June [17] combined with weather conditions favouring mummification, namely high air temperature and low humidity. It caused rapid decay and dehydration of soft tissues independent of species, body size or age category and transition to a mummy phase (fig. 4).

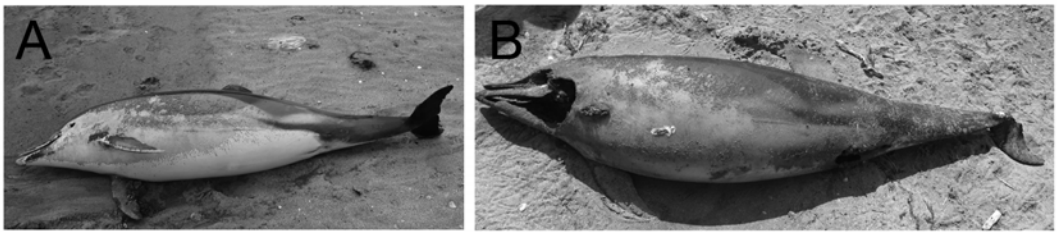


Fig. 4. Rapid decomposition of a common dolphin in May 2011: A, fresh carcass with early decomposition marks, May 4, photo by O. V. Kukushkin and P. A. Moroz; B, the carcass with advance decomposition marks (putrefaction, decay of skin and internal organs) and scavenging marks, May 7, photo by P. E. Gol'din.

We did not found any association between the preservation rate and the stage of decomposition by the moment of stranding. Fresh and strongly decomposed carcasses showed similar preservation rates. Little difference is quite expectable, given a rapid transition to the stage 4 of carcasses stranded during the warm season.

CONCLUSIONS

Remains of stranded cetaceans are preserved on a coastline during a warm season (with daily maximum air temperatures 10–36°C) from 3–102 days (harbour porpoises) to 7 years (bottlenose dolphins). Interspecies differences in preservation rate are generally explained by body size. However, neonates of any species rapidly decompose independent of their size, and normally neonate strandings would be underestimated during routine monitoring operations. The main factor of coastal geography affecting the preservation rate is the type of the beach, i.e. dominating abrasion or accumulative process, rather than its geographical position, orientation, wind or current directions. 50% preservation rate for carcasses of harbour porpoises on abrasion or abrasion and accumulative beaches is attained at 34–58 days, and on accumulative beaches it is attained at 16–17 days, so only the abrasion-dominating coasts fit routine stranding monitoring schedules based on 21–30 day interval operations. Another factor is the seasonal wave activity washing off or burying most of the carcasses in autumn and winter. Unusual arid weather conditions can produce favourable environments for mummification and extraordinarily long carcass preservation.

We sincerely thank D.V. Markov, V.V. Serbin, V. Sokhin, E.A. Kushnir, O.V. Kukushkin, D.V. Smirnov, D.B. Startsev, I.A. Nurpeisov, V. Gorokhova, M.P. Chopovdya, K.G. Kirukh and other colleagues who helped us in field excursions and reported cases for this study.

References

1. Peltier H. The significance of stranding data as indicators of cetacean populations at sea: Modelling the drift of cetacean carcasses / H. Peltier, W. Dabin, P. Daniel, O. Van Canneyt, G. Dorémus, et al. // Ecological Indicators. 2012. – 18. – P. 278–290.
2. Peltier H. The Stranding Anomaly as Population Indicator: The Case of Harbour Porpoise Phocoena phocoena in North-Western Europe / H. Peltier, H.J. Baagøe, K.C.J. Camphuysen, R. Czeck, W. Dabin, et al. // PLoS ONE. – 2013. – 8(4): e62180.
3. Liebig P. M. Bones on the beach: marine mammal taphonomy of the Colorado Delta, Mexico / P. M. Liebig, T.-S. A. Taylor, K. W. Flessa // Palaios. – 2003. – 18. – P. 168–175.
4. Pyenson N. D. The high fidelity of the cetacean stranding record: insights into measuring diversity by integrating taphonomy and macroecology / N. D. Pyenson // Proceedings of the Royal Society B. – 2011. – 278(1724). – P. 3608–3616.
5. Reisdorf A. G. Float, explode or sink: postmortem fate of lung-breathing marine vertebrates / A. G. Reisdorf, R. Bux, D. Wyler, et al. // Palaeobiodiversity and Palaeoenvironments. – 2012. – 92(1). – P. 67-81.
6. Zenkovich V. P. Coasts of The Black Sea And The Sea of Azov / V. P. Zenkovich // Geografgiz – Moscow, 1958. – 374 p. In Russian.
7. Shuisky Yu. D. Processes and rates of abrasion on Ukrainian coasts of the Black Sea and the Sea of Azov / Yu. D. Shuisky // Izvestiya AN SSSR, Ser. Geography. – 1974. – 6. – P. 107–117. In Russian.
8. Goryachkin Yu. N. Changes in the coastline of accumulative coasts of the western Crimea / Yu. N. Goryachkin, V. V. Dolotov // Environmental Safety of Coastal and Shelf Zones and Complex Use of Shelf Resources. – EKOSI-Gidrofizika – Sevastopol, 2011. – 25. – P. 8–18. In Russian.
9. Gol'din P. E. Growth and body size of the harbour porpoise Phocoena phocoena (Cetacea, Phocoenidae) in the the Sea of Azov and the Black Sea / P. E. Gol'din // Vestnik Zoologii. – 2004. – 38, 4. – P. 59-73.
10. Lockyer C. Harbour porpoises (Phocoena phocoena) in the North Atlantic: Biological parameters / C. Lockyer // NAMMCO Scientific Publications. – 2003. – 5. – P. 71–90.
11. Forensic investigation of a corpse [Судебно-медицинское исследование трупа] / A. P. Gromov, A. V. Kapustin, eds // Meditsina – Moscow, 1991. – 320 p. In Russian.

12. Kukharev N. N. Antropogenic marine litter / N. N. Kukharev, Yu. S. Grishin // Main results of complex research in the Azov-Black Sea basin and the World Ocean. – 2009. – 47. – P. 36-54. In Russian.
13. Spicka A. Carcass mass can influence rate of decomposition and release of ninhydrin-reactive nitrogen into gravesoil / A. Spicka, R. Johnson, J. Bushing, L. G. Higley, D. O. Carter// Forensic Science International. – 2011. –209. – 1. – P. 80-85.
14. Sutherland, A. The effect of body size on the rate of decomposition in a temperate region of South Africa / A. Sutherland, J. Myburgh, M. Steyn, P. J. Becker // Forensic Science International. – 2013. – 231(1). – P. 257-262.
15. Kleinenberg S.E. Mammals of The Black Sea And The Sea of Azov: An Experience of Biological And Fisheries Research / S.E. Kleinenberg // Izdatelstvo Akademii Nauk SSSR – Moscow, 1956. – 288 p. In Russian.
16. Gol'din P. Taphonomy of cetacean remains at strandings on the Crimean coastline / P. E. Gol'din, E. V. Gladilina, M. P. Chopovdya, K. A. Vishnyakova // Nauchnye Zapiski Prirodnogo Zapovednika Mys Martyan. – 2013. – 4. – P. 120.
17. Goldin P. Unusual mass mortality of cetaceans in the northern Black Sea in 2011 / P. Goldin, L. Gladilina, V. Serbin, et al. // Abstract Book: 25rd Annual Conf. European Cetacean Society. – Galway, 2012. – P. 330.

Гольдин П. Е. Тафономия малых китообразных, выброшенных морем: общие особенности и влияние берега / П.Е. Гольдин, К.А. Вишнякова, Е.В. Гладилина // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.45-53.
Приведены первые систематические данные о сохранности выброшенных на побережье трупов морской свиньи, афалины и обыкновенного дельфина на пляжах Азовского и Черного морей в 2000–2013 годах. Останки сохраняются на берегу в течение теплого сезона (при максимальных дневных температурах воздуха 10–36°С) от 3–102 дней (морские свиньи) до 7 лет (афалины). Межвидовые различия в сохранности в целом объясняются размерами тела. При этом новорожденные быстро разлагаются независимо от вида и размеров. Главный фактор географии побережья, влияющий на сохранность тел, – тип пляжа (абразионный или аккумулятивный), – а не его географическое положение, экспозиция или направление господствующих ветров и течений. 50% сохранность трупов морской свиньи достигается на абразионных и абразионно-аккумулятивных берегах в течение 34–58 дней, а на аккумулятивных – на 16–17 день. Другой фактор, влияющий на сохранность, – сезонные штормы, смывающие или погребающие останки осенью и зимой. Необычные аридные погодные условия могут создавать благоприятную среду для мумификации и нетипично долгого сохранения останков.
Ключевые слова: китообразные, морская свинья, афалина, тафономия, выбросы, разложение трупа, пляж, абразия, аккумуляция.

Гольдін П.Є. Тафономія малих китоподібних, що викинуті морем: загальні аспекти і вплив берегу / П.Є. Гольдін, К.О. Вишнякова, О.В. Гладіліна // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 45-53.
Наведено перші систематичні дані про збереження викинутих на узбережжі трупів морської свині, афаліни і звичайного дельфіна на пляжах Азовського і Чорного морів в 2000–2013 роках. Останки зберігаються на березі протягом теплого сезону (при максимальних денних температурах повітря 10-36°С) від 3-102 днів (морські свині) до 7 років (афаліни). Міжвидові відмінності в схоронності в цілому пояснюються розмірами тіла. При цьому новонароджені швидко розкладаються незалежно від виду і розмірів. Головний фактор географії узбережжя, що впливає на збереження тіл, - тип пляжу (абразійний або акумулятивний), - а не його географічне положення, експозиція або напрямок пануючих вітрів і течій. 50% збереження трупів морської свині досягається на абразійних і абразійно-акумулятивних берегах протягом 34-58 днів , а на акумулятивних - на 16-17 день. Інший фактор, що впливає на збереження, - сезонні шторми, що змивають або ховають останки восени і взимку. Незвичайні арідні погодні умови можуть створювати сприятливе середовище для муміфікації і нетипово довгого збереження останків.
Ключові слова: китоподібні, морська свиня, афаліна, тафономія, викиди, розтин трупа, пляж, абразія, акумуляція.

Поступила в редакцию 21.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 54-64.

УДК 635.64; 578.3; 620.187

ФІЛОГЕНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ УКРАЇНСЬКОГО ІЗОЛЯТУ М-ВІРУСУ КАРТОПЛІ, ВИДІЛЕНОГО З ТОМАТІВ

Данілова О.І., Дуніч А.А., Будзанівська І.Г., Міщенко Л.Т.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
E-mail: elena_danilova2012@mail.ru

Досліджено серологічні, деякі фізико-хімічні і молекулярно-біологічні властивості томатного ізоляту М-вірусу картоплі. Філогенетичний аналіз нуклеотидних та відповідних амінокислотних послідовностей гена капсидного білка виявив високий рівень філогенетичного спорідненості між репрезентативним українським ізолятом МВК і двома штамами євро-азійської групи – іранським та німецьким, що увійшли в один кластер з українським ізолятом і мають одного загального предка.
Ключові слова: *Lycopersicon esculentum* Mill., *М-вірус картоплі, філогенетичний аналіз.*

ВСТУП

М-вірус картоплі (МВК) є одним з найбільш розповсюджених патогенів картоплі в усіх зонах вирощування культури. На Поліссі України спричинювані ним втрати врожаю становлять в середньому 40,8% [1]. М-вірус картоплі належить до роду *Carlavirus* родини *Betaflexiviridae* порядку *Tymovirales*. За своєю морфологією МВК являє собою ниткоподібні віріони довжиною 650 нм та діаметром 12 нм. Геном вірусу представлений однією молекулою лінійної одноланцюгової смислової РНК з молекулярною масою $2,3x10^6$ Да. Розмір геному складає 7,4-7,7 kb. Віріон містить 6% нуклеїнової кислоти, 94% білка. У своєму складі МВК містить один структурний білок один – білок оболонки молекулярною масою 33 кДа. Ліпідів та вуглеводів у складі віріону не виявлено [2].

Оскільки більшість вірусів рослин є в основному РНК-вмісними (80% відсотків з +ол РНК-геномом), довгий час вважалося, що вони є високомутабельними і відповідно повинні дуже швидко еволюціонувати [3, 4].

На сьогодні існує дві основні гіпотези еволюції РНК-вмісних вірусів. Перша говорить про високу швидкість їх мутабельності за рахунок помилок в роботі РНК-залежної РНК-полімерази. Під впливом позитивного добору змінюються властивості вірусів, внаслідок чого вони швидко пристосовуються до нових умов існування. Друга підкреслює високу гомогенність РНК-вмісних вірусів, що обумовлюється впливом негативного добору на гетерогенні популяції вірусів, а як відомо, негативний добір направлений на підтримання сталості [5, 6]. Дослідження молекулярно-біологічних характеристик, і, зокрема, нуклеотидних послідовностей геному, надає можливість прослідкувати філогенетичні зв’язки даного вірусу з іншими, встановити його еволюційну історію та перспективи.

Крім того, на основі таких даних можна розробити високочутливі методики діагностики на основі полімеразної ланцюгової реакції (ПЛР) та прогнозувати можливі зміни і набуття нових властивостей циркулюючими в певному ареалі штамами або ізолятами [7–9]. Таким чином, з розвитком сучасних підходів, що базуються на сиквенуванні геномів, можливо досліджувати нуклеотидні послідовності геномів вірусів рослин і математично достовірно встановлювати їх ступінь спорідненості, роблячи висновки про їх еволюцію [9, 10].

Метою нашої роботи було порівняти молекулярно-біологічні властивості українського ізоляту М-вірусу картоплі з властивостями відомих зарубіжних ізолятів цього вірусу, а також прослідкувати його можливе походження.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Рослинні зразки відбирали шляхом візуального обстеження полів томатів у Лісостеповій зоні України на наявність симптомів вірусної етіології.

Виділення МВК із уражених рослин томатів проводили згідно методики О.В. Ніколаєвої [11].

Інфекційна природа виявлених на томатах симптомів була підтверджена серією експериментальних інфікувань на здорові молоді рослини томатів. Біологічні властивості вірусів досліджували, використовуючи метод рослин-індикаторів [12].

Морфологію вірусних часток вивчали методом трансмісійної електронної мікроскопії (ЕМ). Негативне контрастування очищених вірусних препаратів проводили 2% розчином фосфорновольфрамової кислоти протягом 2 хв [13]. Препарати досліджували за допомогою електронних мікроскопів JEM 1230 (JEOL, Японія) та ЕМ-125 (Суми, Україна).

Для визначення молекулярної маси капсидного білка вірусу проводили електрофорез за Laemmli в 14% поліакриламідному розділяючому та 5% концентруючому (стартовому) гелях з використанням набору маркерних білків LMW (“Pharmacia”, Швеція) [14]. Електрофорез проводили у комерційному апараті для вертикального електрофорезу (ООО «Хеликон», VE-10, Москва) при струмі 40 мА протягом 1,5 год.

Ідентифікацію вірусів здійснювали за допомогою твердофазного імуноферментного аналізу (сендвіч-варіант) з використання комерційних тест-систем фірми LOEWE (Німеччина). Результати реакції реєстрували на рідері Termo Labsystems Opsis MR (США) із програмним забезпеченням Dynex Revelation Quicklink при довжинах хвиль 405/630 нм. За достовірні приймали значення, що перевищували негативний контроль у три рази [15].

Виділення сумарної РНК проводили за стандартною методикою [16]. Полімеразну ланцюгову реакцію (ЗТ-ПЛР) проводили за допомогою ампліфікатора «GeneAmp 2400» (Applied Biosystems), використовуючи специфічні олігонуклеотидні праймери: PVM1 (5’ taactgcagatgccgtcttg 3’), PVM2 (5’ tgcgatgtctttgtgcgtat 3’).

Аналіз тотальної РНК, отриманої в результаті виділення зі зразків рослин, та аналіз продуктів ПЛР-ампліфікації проводили за допомогою електрофорезу в 1%-му розчині агарози з додаванням бромистого етидію в концентрації 0,5 мкг/мл [17].

Електрофорез проводили на приладі фірми «Vagos» (Литва) в режимі 15 В/см протягом 30 хв. Гелі фотографували при ультрафіолетовому випромінюванні.

Встановлення нуклеотидної послідовності гена капсидного білка М-вірусу картоплі проводили після ампліфікації даного гену. Продукти ампліфікації (кДНК) очищали за допомогою Gel Using Mini Elute Columns (Qiagen, Dtkbrj, Великобританія).

Сиквенування очищених ампліфікованих фрагментів проводили на аналізаторі Applied Biosystems 3730x1 DNA Analyzer з використанням Big Dye terminators, version 3.1 (Applied Biosystems, США).

Ідентифікацію та порівняння отриманих ділянок проводили за допомогою комп'ютерної програми MEGA 5.

Статистичний аналіз експериментальних даних проводили за параметричними критеріями нормального розподілу варіант, стандартне відхилення середніх значень – за загальноприйнятою методикою з використанням комп'ютерної програми управління базами даних MS EXCEL 2000 [18].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

У 2005-2012 рр. проводили обстеження рослин томатів (*Lycopersicon esculentum* Mill.) різних сортів, вирощених у відкритому ґрунті, на ураження їх вірусами. Значну увагу привернули симптоми скручування листків по типу «човник вгору», які раніше не були описані та вивчені (рис.1).

Рис.1 Симптоми скручування листків по типу «човник вгору »на ділянці рослин томатів, сорт "Донбас": ліворуч – контроль, умовно; праворуч – хворі рослини

Симптоми захворювання проявлялися у період з липня по вересень включно.

Інфекційна природа виявлених симптомів на томатах була підтверджена серією експериментальних інфікувань на здорові молоді рослини томатів.

З метою ідентифікації вірусів був проведений ІФА з використанням антитіл до МВК. Крім того, зразки були перевірені на наявність вірусів, які за даними літератури є розповсюдженими на томатах в Україні (Х-вірус картоплі) та

викликають скручування листків подібне до виявленого нами (вірус скручування листків картоплі (ВСЛК) [19, 2, 20]. Результати ІФА показали наявність антигенів МВК. Антигенів УВК, ХВК та ВСЛК не виявлено. Повідомлення про виявлення МВК на рослинах томатів, відмічено також і у Європі [20, 22].

Результати ІФА були підтверджені методом полімеразної ланцюгової реакції. Аналіз результатів показав наявність продукту ампліфікації розміром 276 п.н., що відповідає кДНК до РНК М-вірусу картоплі (рис. 2).

Рис. 2. Електрофореграма продуктів ЗТ-ПЛР по визначенню М-вірусу картоплі у рослинах томатів: трек 1 – томатний ізолят МВК; М – маркер ДНК 100, 200, 300, 400, 500 (кб); К- – негативний контроль; К+ – позитивний контроль (276 п.н.).

Результати ЕМ показали, що віріони мали ниткоподібну форму та розмір 620 ±10 х 11 нм (рис.3).

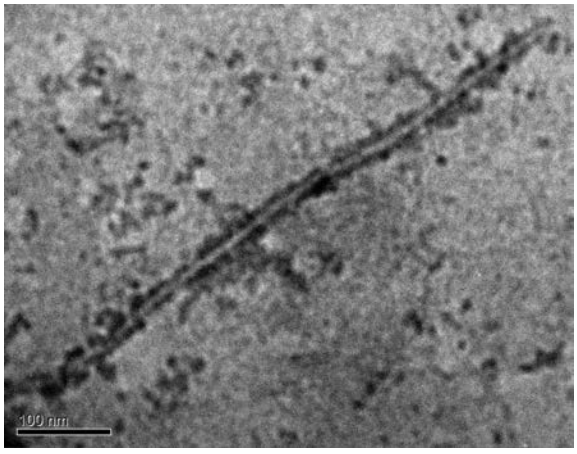


Рис. 3. Електронограма М-вірусу картоплі, виділеного з рослин томатів, JEM-1230 з приставкою

Тобто, досліджуваний нами ізолят МВК має характерну для карлавірусів ниткоподібну форму та не відрізняється від відомих штамів за своїми розмірами [2] та колом рослин-індикаторів [23].

Нами також встановлено, що структурний білок томатного ізоляту МВК має молекулярну масу 33 кДа (рис. 4).

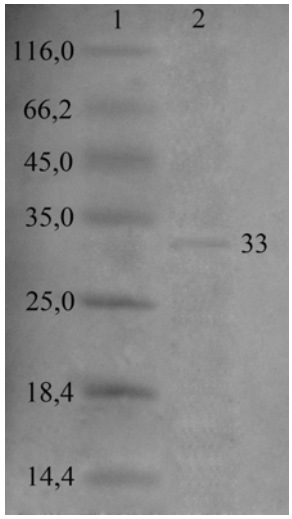


Рис. 4 Електрофореграма білків вірусів, виділених із рослин томатів: 1 – маркерні білки (116.0 кДа, 66.2 кДа, 45.0 кДа, 35.0 кДа, 25.0 кДа, 18.4 кДа); 2 – препарат МВК.

Як було зазначено нами вище, МВК був виявлений на рослинах томатів в Італії та встановлено, що він завжди виявлявся в комплексі з вірусом огіркової мозаїки або Y-вірусом картоплі. Дослідниками зазначено, що моноінфекція МВК-То не викликає симптомів на томатах, але підсилює симптоми, спричинені YВК. Амінокислотний сиквенс 3'-кінця РНК МВК-То показав наявність двох ORF-ділянок 34 К (структурний білок) і 12 К (нуклеопротеїн) [21]. Молекулярна маса 34 кДа зазначена і для штаму МВК із Росії (Russian wild) [24]

Таким чином, нами досліджено біологічні, серологічні, фізико-хімічні властивості томатного ізоляту МВК та виявлено відмінності з відомим томатним штамом у прояві симптомів захворювання та молекулярній масі структурного білка.

Після сиквенування нуклеотидної послідовності капсидного білка томатного ізоляту МВК проводили її порівняння з відомими ізолятами з генбанку, застосовуючи комп'ютерні програми BLAST та MEGA 5.

Відомо, що за нуклеотидною послідовностю гена білка оболонки і амінокислотній послідовності цього білка всі ізоляти МВК поділяються на дві групи - I та II [25]. Ізоляти МВК з групи I подібні приблизно на 73% - 75% за нуклеотидами і мають 85% - 87% ідентичних амінокислот з ізолятами групи II. Крім того, вони групуються за географічним поширенням: до I групи відносяться ізоляти

з Європи та Азії (Італії, Німеччини, Китаю, Польщі та Росії), до ІІ групи – ізоляти з Америки та Канади.

При порівнянні українського ізоляту МВК з відомими штамами показано, що вони мають відсоток подібності 80-82% по нуклеотидах та 94-95% по амінокислотній послідовності з ізолятами канадо-американської групи та близько 98% за послідовностями нуклеотидів і 100% за послідовностями амінокислот з ізолятами євро-азійської групи, що відносить наш український ізолят до цієї групи (табл. 1).

Таблиця 1

Порівняння нуклеотидних та амінокислотних послідовностей українського ізоляту МВК з ізолятами Генбанку (%)

Номер Генбанку	Штами/ Ізоляти МВК	Країна/ хазяїн	% подібності нуклеотидних послідовностей	% подібності амінокислотних послідовностей
2. D14449.2	Russian wild	Росія картопля	98,5	100
3. EU604672.1	DSMZ	Germany картопля	97,7	100
4.EF397743.1	Kh-92	Iran картопля	98,1	100
5.EF397747.1	Ha-64	Iran картопля	98,1	100
6.EF397746.1	Es-34	Iran картопля	97,7	100
7.EF397745.1	Az-83	Iran картопля	97,7	100
8.EF397744.1	Ar-17	Iran картопля	97,7	100
9. X57440.1	Germany	Germany картопля	97,7	100
10. X85114.1	Italy	Italy томат	96,8	100
11.HM854296.1	VIRUBRA 4/007	Czech Republic картопля	95,8	100
12. GQ496609.1	Latvia	Latvia картопля	95	100
13. AJ437481.1	Hangzhou	China картопля	96,1	100
14. AY311394.1	Uran	Uran картопля	94,6	100
15. HM991708.1	VIRUBRA 4/016	Czech Republic картопля	95	100
16. JN835299.1	Gansu	China томат	95	100
17. AY311395.1	M57	Poland картопля	95	100
18. HQ005276.1	VIRUBRA 4/035	Czech Republic картопля	95	100
19. EF063383.1	CL1	Canada картопля	82,2	94,8
20. AF023877.1	Idaho	USA картопля	82,2	94,8
21. EF063389.1	Ca513	Canada картопля	81,9	94,8
22. EF063388.1	Ca508	Canada картопля	81,9	94,8
23. JN225461.1	VIRUBRA 4/009	Czech Republic картопля	81,1	94,8
24. EF063384.1	CL3	Canada картопля	81,5	94,8
25. GQ923785.1	20810384	Hungary картопля	75	94,8
26. EF063386.1	Ca5	Canada картопля	80,3	94,8
27. EF063385.1	CL4	Canada картопля	80,3	94,8
28. EF063387.1	Ca128	Canada картопля	79,9	93,5

Як видно з рис. 5, український ізолят МВК (на філогенетичному дереві «PVM Ukraine Tomato») має спільне походження з ізолятами із Ірану і Німеччини та

знаходиться поруч з італійським томатним штамом, що свідчить про належність його до євро-азійської групи (рис.5).

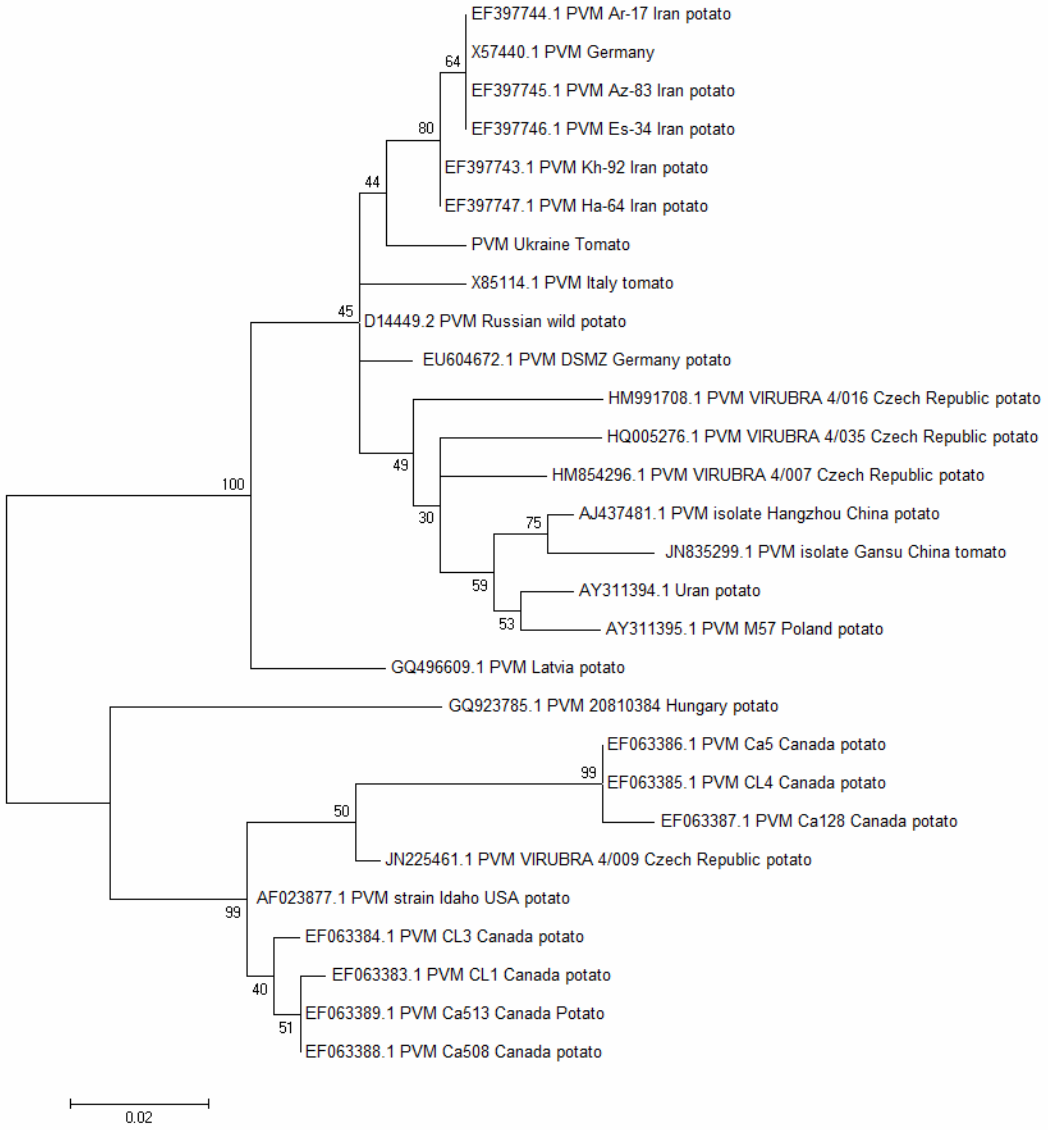


Рис.5 Філогенетичне дерево нуклеотидних послідовностей капсидного білка МВК (метод максимальної правдоподібності (Maximum Likelihood), з 1000 будстреп реплікацій

Узагальнюючи отримані результати, можна припустити, що томатний ізолят МВК, виділений в Україні, має напрям еволюції подібний до італійського томатного штаму. Можливо, розділення штамів МВК відбувається не тільки географічно (на євро-азійську та канадо-американську групи), але і за господарями всередині груп.

Можна з впевненістю стверджувати, що МВК, виділений нами з томатів, має спільного предка з європейськими та азіатськими штамами.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено фізико-хімічні, серологічні та молекулярно-біологічні властивості українського томатного ізоляту МВК.
2. При порівнянні українських ізолятів МВК з відомими встановлено високий відсоток гомології їх з ізолятами євро-азійської групи (98% за нуклеотидною послідовністю та 100% - за амінокислотною).
3. Філогенетичний аналіз нуклеотидних послідовностей ділянки гену капсидного білка ізоляту МВК методом максимальної правдоподібності показав, що український ізолят має спільне походження з групою євро-азійських штамів (з ізолятами із Ірану та Німеччини) та знаходиться поруч з італійським томатним штамом.

Список літератури

1. Міщенко Л.Т. Вірусні інфекції картоплі та їх перебіг за умов модельованої мікрогравітації / Л.Т. Міщенко, В.П. Поліщук, О.П. Таран, О.І. Гордєйчик – К.: Фітосоціоцентр, 2011. – 144 с.
2. King A. M. Q. Virus taxonomy. Ninth report of the International Committee on Taxonomy of Viruses / A. M. Q. King, M. J. Adams, E. B. Carstens, E. J. Lefkowitz – Elsevier, 2012. – 1327 p.
3. Wang H. Analyses on mutation patterns, detection of population bottlenecks, and suggestion of deleterious-compensatory evolution among members of the genus Potyvirus / H. Wang, L.F. Huang, J.I. Cooper // Arch. Virol. – 2006. – Vol. 151, No 8. – P. 1625-1633.
4. Gilbert G. S. Evolutionary ecology of plant diseases in natural ecosystems / G.S. Gilbert // Annu. Rev. Phytopathol. – 2002. – Vol. 40, No 1. – P. 13-43.
5. Rossinck M. J. Mechanisms of plant virus evolution / M. J. Roossinck // Annu. Rev. Phytopathol. – 1997. – No 35. – P. 191-209.
6. Roossinck M.J. Plant Virus Evolution / M .J. Roossinck. – Springer-Verlag, 2008. – 243 p.
7. Anisimova M. Effect of recombination on the accuracy of the likelihood method for detecting positive selection at amino acid sites / M. Anisimova, R. Nielsen, Z. Yang // Genetics. – 2003. – Vol. 164. – P. 1229-1236.
8. Morozov S. Y. Triple gene block: modular design of a multifunctional machine for plant virus movement / S. Y. Morozov, A. G. Solovyev // J. Gen. Virol. – 2003. – Vol. 84, No 8. – P. 1351-1353.
9. Garsia-Arenal F. Variability and genetic structure of plant virus populations / F. Garsia-Arenal, A. Fraile, J. M. Malpica // Annu. Rev. Phytopathol. – 2001. – Vol. 39, No 2. – P. 157-186.
10. Gibbs A. J. Plant virus evolution: past, present and future / A. J. Gibbs, P. L. Keese, M. J. Gibbs [et al.] // Origin and evolution of viruses; [Domingo E., Webster R., Holland J. J. (eds)]. – San Diego, Calif.: Academic Press, 1999. – P. 263-285.
11. Николаева О.В., Новиков В.К., Каграманов В.Н. Определение М- и S-вирусов картофеля методом иммуноферментного анализа / О.В. Николаева, В.К. Новиков, В.Н. Каграманов // Сельскохозяйственная биология. – 1985. – вып. 2. – С. 96-101.
12. Бойко А.Л. Практикум із загальної вірусології / А. Л. Бойко. – К.: Видавничий центр “Київський університет”, 2000. – 269 с.
13. Салига Ю. Т. Електронна мікроскопія біологічних об’єктів / Ю. Т. Салига, В. В. Снітинський. – Львів, 1999. – 152 с.
14. Laemmli U.K. Cleavage of structural proteins during assembly of the head of bacteriophage T4 / U.K. Laemmli // Nature. – 1970.– Vol. 227, No 15. – P. 608-685.
15. Clark M. F. Characteristics of the microplate method of enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of plant viruses / M. F. Clark, A. N. Adams // J. Gen. Virology. – 1977. – Vol. 34. – P. 574- 586.

16. Мельничук М. Д. Молекулярна діагностика та ідентифікація X-, Y-, M-, S-, L- вірусів картоплі (Solanum tuberosum L.) методом полімеразної ланцюгової реакції. (Методичні рекомендації) / М.Д. Мельничук, І. О. Антіпов, В. Г. Спиридонов. – К.: Видавничий центр НАУ, 2008. – 22 с.
17. Кучеренко М. Є. Сучасні методи біохімічних досліджень: учбовий посібник / М. Є. Кучеренко, Ю.Д. Бабенюк, В. М. Войціцький. – К.: Фітосоціоцентр, 2001. – 424 с.
18. Лакин Г. Ф. Биометрия [3-е изд., перераб. и доп.] / Г. Ф. Лакин. – М.: Высшая школа, 1980. – 293 с.
19. Ssekyewa C. Incidence, distribution and characteristics of major tomato leaf curl and mosaic virus diseases in Uganda. PhD-thesis / C. Ssekyewa. – Faculty of Bioscience Engineering, Ghent University, Ghent, Belgium. – 2006. – 233 p.
20. Руднєва Т.О., Бисов А.С., Шевченко Т.П. Діагностика вірусів у насіннєвому матеріалі рослин родини Solanaceae // Екологічні проблеми сільськогосподарського виробництва: 4 Всеукраїнська науково-практична конференція молодих учених (Сколе, 1-4 червня 2010 р.): Тези доп. – Сколе, 2010. – С. 220-221.
21. Grieco F. Potato virus M in tomato crops in Southern Italy / F. Grieco, D. Gallitelli, A. Franco // J. Plant Pathol. – 1997. – Vol. 79, No 1. – P. 45-49.
22. Loebenstein G. Virus and virus-like diseases of potatoes and production of seed-potatoes / G. Loebenstein, P. Berger, A. A. Brunt, R. H. Lawson. – Kluwer Academic Press, 2001. – 463 p.
23. Міщенко Л.Т. Властивості томатних ізолятів M- та Y-вірусів картоплі в Україні / Л.Т. Міщенко, А.А. Дуніч, О.І. Данілова, В.П. Поліщук // Мікробіологічний журнал. – 2013. – Т. 75, вип. 2. – С. 89-97.
24. Zavriev S. K. The genome organization of potato virus M RNA / S.K. Zavriev, K.V. Kanyuka, K.E. Levay // J. Gen. Virol. – 1991. – Vol. 72. – P. 9-14.
25. Xu H. M. Genomic variability in potato virus M and the development of RT-PCR and RFLP procedures for the detection of this virus in seed potatoes / H. M. Xu, J. D'Aubin, J. B. Nie // Virol. J. – 2010. – Vol. 7. – P. 25.

Данилова Е.И. Филогенетический анализ украинского изолята М-вируса картофеля, выделенного из томатов / Е.И. Данилова, А.А. Дунич, И.Г. Будзанивская, Л.Т. Мищенко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.54-64.

Изучены серологические, некоторые физико-химические и молекулярно-биологические свойства томатного изолята М-вируса картофеля. Установлено, что украинский изолят М-вируса картофеля происходит от азиато-европейской группы.

Филогенетический анализ нуклеотидных и соответствующих аминокислотных последовательностей гена капсидного белка показал высокий уровень филогенетического родства между репрезентативным украинского изолятом МВК и двумя штаммами евро-азиатской группы - иранским и немецким, которые вошли в один кластер с украинским изолятом и имеют одного общего предка.

Ключевые слова: *Lycopersicon esculentum* Mill., М-вирус картофеля, филогенетический анализ.

PHYLOGENETIC ANALYSIS OF UKRAINIAN TOMATO ISOLATE OF POTATO VIRUS M

Danilova O.I., Dunich A.A., Budzanivska I.G., Mishchenko L.T.

Taras Shevchenko' Kyiv National University, Kiev, Ukraine
E-mail: elena_danilova2012@mail.ru

In 2005-2012 monitoring of tomato plants (*Lycopersicon esculentum* Mill.) is carried out in different regions of Ukraine. New symptoms, which were not described before on tomatoes, are revealed. It was investigated that disease caused with *Potato virus M* (Ukrainian PVM-to). This was the first report about the infection of tomato plants with PVM in Ukraine.

PVM-to was characterized with electron microscopy method, ELISA, bioassay, RT-PCR, sequence analysis of the CP gene. Some biological, serological, molecular, physical and chemical properties of the Ukrainian PVM-to is studying. Differences in symptoms and molecular weight of capsid protein are revealed between Ukrainian PVM-to and Italian PVM-to strain.

Phylogenetic analysis was based on the nucleotide sequence of the CP gene and the amino acid sequence of coat protein. Comparison of nucleotide and amino acid sequences of the coat protein of PVM isolates from different countries showed that Ukrainian PVM-to has 80-82% and 94-95% of homology with isolates from group II (Canadian and USA isolates) and 98% and 100% with isolates from group I (European and Asian isolates) at nucleotide and amino acid level, respectively. Also the nucleotide and amino acid sequence comparison indicated that Ukrainian PVM-to has common origin with Iranian and German isolates and is located near with the Italian tomato strain on the phylogenetic dendrogram and fell into group I.

We assume that direction of Ukrainian PVM-to evolution is similar to Italian tomato PVM strain.Perhaps, the separation of PVM strains occurs not only geographically (Asia-European and Canada-American groups) but also by host plants within each group.
***Keywords*:** *Lycopersicon esculentum* Mill., *Potato virus M (PVM), phylogenetic analysis*.

References

1. Mishchenko L.T., Polischuk V.P., Taran O.P., Gordeichyk O.I. *Potato viral infections and their passing under the conditions of simulated microgravity*, 144 p. (Kyiv: Fitosotsiotsentr, 2011).
2. King A.M.Q., Adams M.J., Carstens E.B., Lefkowitz E. J. *Virus taxonomy. Ninth report of the International Committee on Taxonomy of Viruses*, 1327 p. (Elsevier, 2012).
3. Wang H., Huang L.F., Cooper J.I., Analyses on mutation patterns, detection of population bottlenecks, and suggestion of deleterious-compensatory evolution among members of the genus Potyvirus, *Arch. Virol.*, **151**, 1625 (2006).
4. Gilbert G.S. Evolutionary ecology of plant diseases in natural ecosystems, *Annu. Rev. Phytopathol*., **40**, 13 (2002).
5. Rossinck M.J., Mechanisms of plant virus evolution, *Annu. Rev. Phytopathol*., **35**, 191 (1997).
6. Roossinck M.J. *Plant Virus Evolution*, 243 p. (Springer-Verlag, 2008).
7. Anisimova M., Nielsen R., Yang Z., Effect of recombination on the accuracy of the likelihood method for detecting positive selection at amino acid sites, *Genetics*, **164**, 1229 (2003).
8. Morozov S.Y., SolovyevA.G., Triple gene block: modular design of a multifunctional machine for plant virus movement, *J. Gen. Virol.*, **84**, 1351 (2003).
9. Garsia-Arenal F., Fraile A., Malpica J.M., Variability and genetic structure of plant virus populations, *Annu. Rev. Phytopathol.*, **39**, 157 (2001).
10. Gibbs A.J., Keese P.L., Gibbs M.J. et al., Plant virus evolution: past, present and future. In: Domingo E., Webster R., Holland J.J. (eds). *Origin and evolution of viruses, 1st edition*, 449 p. (San Diego, Calif.: Academic Press, 1999).
11. Nikolaeva O.V., Novikov V.K., Kagramanov V.N., Detection of potato viruses M and S by ELISA method, *Agricultural Biology*, 2, 96 (1985).
12. Boyko A.L. *Workshop in general virology*, 269 p. (Kyiv: "Kyiv University" Publishing House", 2000).
13. Salyga U.T., Snitynskiy V.V. *Electron microscopy of biological objects*, 152 p. (Lviv, 1999).
14. Laemmli U.K., Cleavage of structural proteins during assembly of the head of bacteriophage T4 / U, *Nature*, **227**, 608 (1970).
15. Clark M.F., Adams A.N., Characteristics of the microplate method of enzyme-linked immunosorbent assay for the detection of plant viruses, *J. Gen. Virology*, **34**, 574 (1977).

16. Melnychuk M.D., Antipov I.O., Spiridonov V.G. *Molecular diagnostic and identification of X, Y, M, S, L potato (Solanum tuberosum L.) viruses by polymerase chain reaction (Methodical recommendations)*, 22 p. (Kyiv: NAU Publishing House, 2008).
17. Kucherenko M.E., Babenuk Y.D., Voytsitskiy V.M. *Modern methods of biochemical research: Training Guide*, 424 p. (Kyiv: Fitosotsiotsentr, 2001).
18. Lakin G.F. *Biometrics, 3rd edition, enlarged and revised*, 293 p. (Moscow: High School, 1980).
19. Ssekyewa C. *Incidence, distribution and characteristics of major tomato leaf curl and mosaic virus diseases in Uganda. PhD-thesis*, 233p. (Ghent University, Ghent, Belgium, 2006).
20. Rudneva T.O., Bisov A.C., Shevchenko T.P. Viral diagnostics of seed plant material of the family Solanaceae. In: *Ecological problems of agricultural production: 4th Ukrainian National Scientific Conference of Young Scientists (Skole, 1-4 June 2010): Abstract*, 220p. (Skole, 2010).
21. Grieco F., Gallitelli D., Franco A., Potato virus M in tomato crops in Southern Italy, *J. Plant Pathol*. **79**, 45 (1997).
22. Loebenstein G., Berger P., Brunt A.A., Lawson R.H. *Virus and virus-like diseases of potatoes and production of seed-potatoes*, 463p. (Kluwer Academic Press, 2001).
23. Mishchenko L.T., Dunich A.A., Danilova O.I., Polischuk V.P., Properties of tomato isolates of potato viruses M and Y in Ukraine, *Microbiological Journal*, **75**, 89 (2013).
24. Zavriev S.K., Kanyuka K.V., Levay K.E., The genome organization of potato virus M RNA, *J. Gen. Virol*., **72**, 9 (1991).
25. Xu H.M., D'Aubin J., Nie J.B., Genomic variability in potato virus M and the development of RT-PCR and RFLP procedures for the detection of this virus in seed potatoes, *Virol. J*., **7**, 25 (2010).

Поступила в редакцию 27.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 65-76.

УДК 612.176.4+613:796

ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОКАЗНИКІВ ВСР СТУДЕНТІВ ВІД СТАТІ І РІВНЯ ФІЗИЧНОЇ АКТИВНОСТІ

Ісаков О.А.[1], Ляшенко В.П.[1], Лукашов С.М.[2]

[1]Дніпропетровській національний університет імені Олеся Гончара, Дніпропетровськ, Україна
[2]Науково-консультативний і лікувально-діагностичний центр «Головна біль» Обласної клінічної лікарні імені І.І. Мечникова, Дніпропетровськ, Україна
E-mail: lyashenkov@mail.ru

Проводили часовий, частотний та нелінійний аналіз показників варіабельності серцевого ритму (ВСР) студентів і студенток з різним рівнем фізичної активності, що навчаються на 2-3 курсах природничих спеціальностей. Показано, що у студентів і студенток з низьким рівнем фізичної активності в регуляції ВСР превалює симпатичний тонус, в той час як у студентів з високим рівнем виявлено нормотонічний тип регуляції ВСР. Встановлена кореляція між домінуючим тонусом вегетативної регуляції та діапазоном адаптаційно-компенсаторних реакцій і резервних можливостей організму. Обговорюються можливі ерго- і трофотропні механізми адаптаційних змін у студентів і студенток в залежності від рівня фізичної активності.
Ключові слова: варіабельність серцевого ритму, рівень фізичної активності, студенти, адаптаційно-компенсаторні реакції, симпатична нервова система, парасимпатична нервова система.

ВСТУП

На сьогодні дослідження варіабельності серцевого ритму (ВСР) у різних вікових групах проводяться як з профілактичною, так і з діагностичною метою при скринінговій оцінці стану здоров'я, визначенні функціональних можливостей серцево-судинної системи (ССС), виборі медикаментозної терапії і її ефективності, а також санітарно-курортному лікуванні [1-3]. Доведено, що показники ВСР не тільки відображають роботу ССС і її регуляторних механізмів, а й механізмів регуляції цілісного організму. Тобто, вони дозволяють кількісно охарактеризувати функціональну активність симпатичного і парасимпатичного відділів вегетативної нервової системи (ВНС) [1, 3].

Особливу когорту в скринінгових дослідженнях складає студентська молодь, яка є однією з працездатних верст населення. Успішна підготовка висококваліфікованих кадрів тісно пов'язана із зміцненням та охороною здоров'я, підвищенням працездатності студентської молоді. В останні роки активізувалася увага до здорового способу життя студентів, що пов'язано із занепокоєнням суспільства з приводу здоров'я фахівців, які випускаються вищою школою, зростанням захворюваності в процесі професійної підготовки, а також наступним зниженням працездатності. До основних складових здорового способу життя, на думку М.Я. Віленського [4], відносять: режим праці і відпочинку; організацію сну;

режим харчування; організацію рухової активності; виконання вимог санітарії, гігієни, загартовування; профілактику шкідливих звичок; культуру міжособистісного спілкування; психофізичну регуляцію організму. За науковими даними, у більшості людей, зайнятих у сфері інтелектуальної праці, рухова активність обмежена [5-8]. Це притаманне і студентам, у яких співвідношення динамічного і статичного компонентів життєдіяльності становить за часом у період навчальної діяльності 1:3, а по енерговитратам 1:1, в позаурочний час відповідно 1:8 і 1:2. [5, 6]. Основними складовими становлення особистості майбутнього спеціаліста вищої категорії є лекції та семінари, лабораторні та практичні заняття, навчальні та виробничі практики, екзаменаційні і залікові сесії, що розраховано на 54-годинний навчальний тиждень. Тому від студентів вимагається не тільки підготовленість і ерудиція, а ще й висока працездатність, вміння зосереджуватися, наявність міцного і стабільного здоров'я, націленість і пряме використання своїх резервів при вирішенні основних проблем і завдань, що виникають в ході формування спеціаліста вищої кваліфікації. Це вимагає високих адаптаційних можливостей організму, які засновуються на балансі ерго- та трофотропних реакцій і потребують певних енергетичних витрат [9, 10]. З іншої сторони, зміна геокліматичних умов: напруження магнітного поля Землі, орієнтації полюсів, балансу температур, вологості, тощо також викликають не аби які пристосувальні реакції організму з відповідним енергетичним корелятом. Враховуючі ці дві сторони, виникає питання що до механізмів формування і енергозабезпечення адаптаційних можливостей організму в сучасних умовах.

Виходячи з цього, метою представленої роботи було виявлення залежності показників ВСР від статі та рівня фізичної активності студентів 2 – 3 курсів природничих спеціальностей Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, що може лягти в основу формування навчальних планів і виховної роботи у ВНЗ, а також дозволить запропонувати деякі прогностичні моделі формування функціонального стану студентської молоді в сучасних умовах.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

У дослідженні приймали участь 174 умовно здорових студентів-волонтерів 2−3 курсів природничих спеціальностей Дніпропетровського національного університету ім. О. Гончара віком 18−19 років.

З дослідженої кількості студентів було сформовано групи з низьким та високим рівнем фізичної активності. Розподіл студентів на групи проводився за методикою Фремінгемського дослідження. Фремінгемська методика дозволяє кількісно і якісно визначати добову рухову активність на основі хронометражу добової діяльності різного характеру з реєстрацією інтенсивності кожного виду фізичних зусиль [11].

Аналізуючи особові картки реєстрації рухової активності студентів протягом доби, ми отримали повну інформацію про тривалість конкретного виду діяльності та відпочинку, про сумарну тривалість різних видів діяльності та визначили витрату кілокалорій упродовж доби. Згідно з результатами, групу з низьким рівнем фізичної активності склали студенти, які займаються фізичною культурою тільки в межах програми вищого навчального закладу. До даної групи увійшли 44 юнака та 46

дівчат з тривалістю занять фізичною культурою 2,3 + 0,2 год/тиждень.

Групу з високим рівнем фізичної активності склали студенти, які займаються фізичною культурою як в межах програми вищого навчального закладу, так і в спортивних секціях тричі на тиждень. До цієї групи увійшли 42 юнаки та 42 дівчини з тривалістю занять фізичною культурою 5,6 + 0,3 год/тиждень.

У юнаків з низьким рівнем фізичної активності добові витрати кілокалорій склали 2499,71 $\pm$ 215,31 ккал, а індекс фізичної активності – 34,46 $\pm$ 3,2 балів. Енерговитрати дівчат з низьким рівнем фізичної активності дорівнювали 2373,65 $\pm$ 220,22 ккал, середнє значення індексу фізичної активності – 32,54 $\pm$ 2,9 балів.

Добові енерговитрати юнаків з високим рівнем фізичної активності становили 2731,35 $\pm$ 245,25 ккал, індекс фізичної активності 48,84 $\pm$ 4,5 балів. Дівчата з високим рівнем фізичної активності мали 2603,45 $\pm$ 221,5 ккал енерговитрат та середнє значення індексу фізичної активності – 46,3 $\pm$ 4,5 балів.

Для реєстрації варіабельності серцевого ритму використовувався монітор серцевого ритму POLAR RS800CX. Запис проводили згідно з вимогами до проведення дослідження [3]: в один і той же час – 9.00-12.00, в комфортних умовах, після короткострокової адаптації, при спокійному диханні, у дівчат – в між менструальний період. Реєстрація кардіоритмів проводилась протягом 5 хвилин у комфортному положенні сидячі.

Аналіз ВСР поділяють на три категорії: часовий аналіз (Time – Domain Results), частотний аналіз (Frequency – Domain Results), та нелінійний аналіз (Nonlinear Results). У часовій області аналізували показники HF (мс^2; %); LF (мс^2; %); VLF (мс^2; %); LF/HF; Total (мс^2). В частотній області – Mean RR (мс); SDNN (мс); RMSSD (мс); pNN50 (%). Нелінійні властивості варіабельності серцевого ритму були проаналізовані за допомогою скатерограми (Scatter – розсіювання). За графіками варіаційної пульсограми визначали ряд показників, що дозволили у сукупності дати якісну оцінку вегетативного тонусу: моду, варіаційний розмах, амплітуду моди [3].

Статистична обробка результатів здійснювалась за допомогою пакетів “Statistika 6.0” та “Microsoft Excel”. Було використано методи непараметричної статистики: медіану, та інтерквартильний розмах. Порівняння залежних вибірок проводили за допомогою критерію Вілкоксона.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Одним з показників здорового способу життя є адаптаційні можливості організму [4]. Для того, щоб зберегти існуючий рівень функціонування, або перейти на більш адекватний, необхідна певна напруга регуляторних механізмів, спрямованих на мобілізацію функціональних резервів. Саме ступінь напруги регуляторних систем визначає функціональний стан людини з точки зору ефективності пристосування організму до нових умов [12, 13]. Відомо, що серцево-судинна система є чутливим індикатором адаптаційних реакцій організму, що дозволяє виявити частку різних ланок і систем регуляції [1, 3]. Відношення до фізичної культури та спорту є одним з показників адаптаційних можливостей організму. Встановлено, що фізична активність розширює пластичність нервової

системи, її здатність пристосовувати організм до нових обставин і видів діяльності, виключно благотворно впливає на психічну діяльність людини [7].

Побудова скаттерограм і варіаційних пульсограм відноситься до геометричних методів дослідження. Зазвичай, при сринингових обстеженнях значення скаттерограми не оцінюються, аналізуються лише показники варіаційної пульсограми. На рис. 1 представлені лише найбільш характерні скаттерограми і пульсограми для юнаків обох груп. У юнаків з низьким рівнем фізичної активності хмара скаттерограми зміщена в лівий нижній кут, мода (Mo, мс) складала 531,1 мс, амплітуда моди (Amo, %) – 43,58 %, а варіаційний розмах (Dx, мс) дорівнював 155,09 мс. Такі результати можуть говорити про превалювання симпатичної ланки регуляції. За скаттерограмою та варіаційною пульсограмою юнаків з високим рівнем фізичної активності видно, що хмара скаттерограми розміщена в центрі, має вигляд еліпсу, мода (Mo, мс) дорівнювала 759,6 мс, амплітуда моди (Amo, %) складала 34,36 %, варіаційний розмах (Dx, мс) – 247 мс. Дані результати можуть вказувати на нормотонію.

А Б

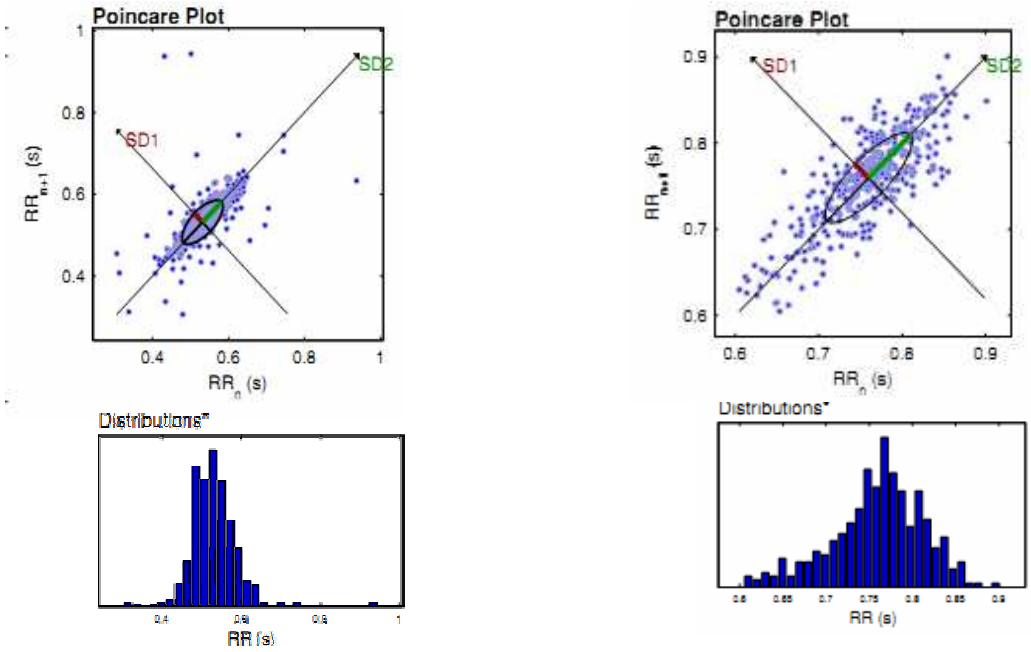


Рис. 1. Типові скаттерограми (зверху) і варіаційні пульсограми (знизу) юнаків з низьким (А) та високим (Б) рівнем фізичної активності.

Примітка: На скаттерограмі: по вісі абсцис і ординат – діапазон R-R інтервалів. На пусьсограмі: по вісі абсцис – діапазон R-R інтервалів, по вісі ординат – частота появи значень R-R інтервалів, %.

У дівчат спостерігається схоже розподілення показників скаттерограм та варіаційних пульсограм (рис. 2). На скаттерограмі та варіаційній пульсограмі дівчат з низьким рівнем фізичної активності бачимо, що хмара скаттерограми зміщена в

лівий нижній кут, мода (Mo, мс) складала 575,0 мс, амплітуда моди (Amo, %) – 46,66 %, а варіаційний розмах (Dx, мс) дорівнював 140,58 мс. Ці показники, як і у юнаків з низьким рівнем фізичної активності можуть свідчити про превалювання симпатичної ланки регуляції серцевого ритму. Дівчатам з високим рівнем фізичної активності притаманні такі властивості скаттерограми, як розміщення хмарини в центрі площини, значення моди (Mo, мс) дорівнювало 706,7 мс, амплітуда моди (Amo, %) – 34,13 %, варіаційний розмах (Dx, мс) – 267,87 мс. За цими результатами характерним є нормотонічний тип регуляції серцевого ритму.

Звертає на себе увагу той факт, що як у хлопців, так і у дівчат з низьким рівнем фізичної активності, паралельно з ростом амплітуди моди, спостерігалось зниження, в порівнянні зі стандартами, показника моди в 1,7 та в 1,3 рази, а варіаційного розмаху в 2,4 та 2,1 рази відповідно. В той же час у студентів з високим рівнем фізичної активності ці показники знаходились біля верхньої межі стандартів для осіб даного віку та статі.

А Б

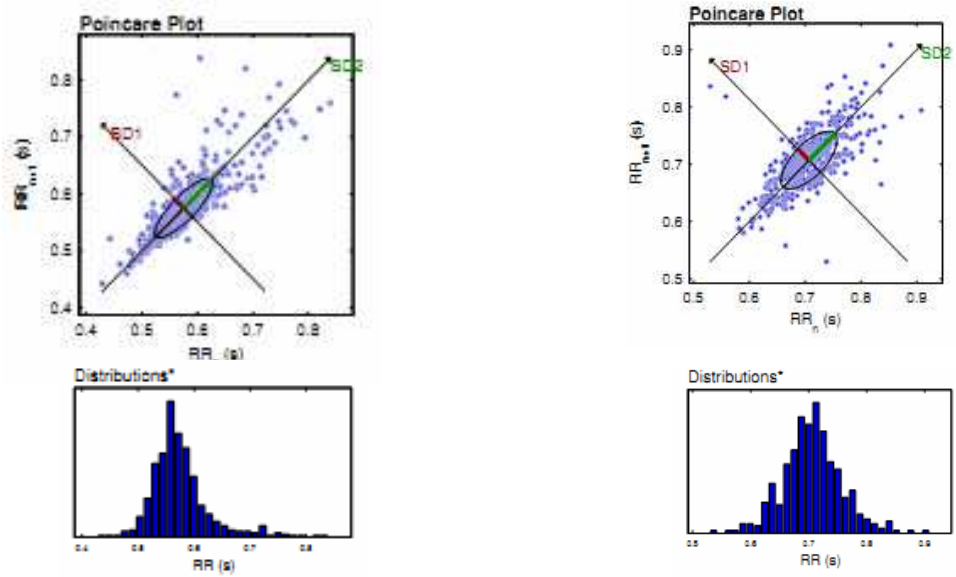


Рис. 2. Типові скаттерограми (зверху) і варіаційні пульсограми (знизу) дівчат з низьким (А) та високим (Б) рівнем фізичної активності.
Примітка: Позначення ті ж самі, що на рис.1.

Розрахунок вегетативного показника ритму (ВПР), який відображає вегетативний баланс з точки зору оцінки активності автономного контуру регуляції виявив, що у студентів з високим рівнем фізичної активності цей показник більш ніж у 2 рази менший за відповідний у студентів з низьким рівнем фізичної активності. Тобто, чим менший цей показник, тим вища активність автономної регуляції і тим в більшій мірі вегетативний баланс зміщений у бік переважання

парасимпатичної нервової системи. Найважливішим показником варіаційної пульсометрії, що характеризує стан центрального контуру регуляції є індекс напруження (ІН) регуляторних систем чи стрес-індекс. Цей показник відрізняється високою чутливістю до посилення тонусу симпатичної нервової системи. В нормі, в стані фізіологічного спокою його значення коливається в межах 80 – 150 у. о. Наші дослідження показали, що значення цього показника у студентів з низьким рівнем фізичної активності становили: у юнаків – 256,35 у.о., у дівчат – 287,32 у. о., а у студентів з високим рівнем фізичної активності – 90,42 у. о. і 179,63 у. о. відповідно. Зростання показника індексу напруження в групі студентів з низьким рівнем фізичної активності в 2 рази в порівнянні зі стандартами є слідством підвищення активності симпатичної нервової системи навіть у стані фізіологічного спокою.

Проаналізувавши показники частотного спектру ВСР юнаків з низьким рівнем фізичної активності (табл. 1) встановили, що в межах стандарту (Стандарти використання показників ВСР, розроблені Європейським товариством кардіологів і Північно-американським товариством кардіостимуляції та електрофізіології) [14] знаходились нормовані показники низькочастотного (LF, %) спектру, загальної потужності (Total) та абсолютні показники високочастотного (HF) спектру. Спостерігалось підвищення показників, відносно стандартів, дуже низькочастотного спектру (VLF, ms^2, %) та низькочастотного (LF, ms^2) спектру в 1,3 – 1,6 разів, а також зниження майже в 2 рази нормованого показника високочастотного (HF, %) спектру, що в цілому характерне для стану стривоженості і напруження регуляторних систем. Наслідком такого розподілу потужностей спектру є збільшення в 2 рази коефіцієнту вагосимпатичного балансу (LF/HF), і зростання індексу централізації (ІЦ) до 6,46, що говорить про наявність симпатикотонії та превалювання центрального контуру регуляції.

Аналізуючи результати частотних показників варіабельності серцевого ритму (Time – Domain Results) дівчат з низьким рівнем фізичної активності, встановили, що дівчата мають знижені, порівняно зі стандартом, показники високочастотного (HF, ms^2, %) спектру і підвищені показники дуже низькочастотного спектру (VLF, %). Також виявлено підвищення в 1,5 рази вагосимпатичного коефіцієнту, що може свідчити про домінування симпатичної ланки регуляції. Індекс централізації у досліджених студенток дорівнював 4,12, що є показником превалювання центральних механізмів регуляції. Така картина може вказувати на дисбаланс активності відділів вегетативної нервової системи та наявність стресу.

Ми спостерігали гендерні особливості показників ВСР. У групі з низькою фізичною активністю вірогідна різниця між юнаками та дівчатами існувала в абсолютних показниках дуже низькочастотного (VLF) та високочастотного (HF) спектрів, які у дівчат були нижчими за юнаків. Мабуть, це було відображенням деяких гормональних корелятів, бо відомо, що статевих відмінностей у показниках ВСР немає, хоча частота серцевих скорочень у жінок більша.

У юнаків з високим рівнем фізичної активності в межах стандарту знаходились майже всі абсолютні і відносні показники частотного спектру ВСР: потужність високочастотного (HF), низькочастотного (LF) спектру, коефіцієнт вагосимпатичного балансу (LF/HF), а також показник сумарного впливу на

серцевий ритм всіх рівнів регуляції активності (Total). Така картина може бути наслідком постійних фізичних навантажень і свідчить про збалансовану роботу відділів вегетативної нервової системи та наявність нормотонічного типу регуляції.

Таблиця 1

Показники частотного спектру ВСР досліджених (Frequency – Domain Results)

Показник	Низький рівень фізичної активності		Високий рівень фізичної активності	
	юнаки	дівчата	юнаки	дівчата
VLF, ms^2	2072 1526,5; 2685	1064** 643; 1781	1389,5 869,5; 3157	1094 891; 1482
VLF, %	41,6 34,85; 56,05	41,8 23,35; 52,75	43,65 33,28; 47,23	35** 26; 40,1
LF, ms^2	1935 1184; 3687,5	1113 854,5; 1688	1064 810,25; 2126,5	1113 986; 1739
LF, %	47,7 29,4; 50,9	38,6 34,55; 50,8	36,3 30,53; 38,73	34 31,5; 49,7
HF, ms^2	620 445; 874	529** 264; 741,5	1052,5 430,4; 1199,75	977* 508; 1177
HF, %	13,5 9,9; 17,6	14,9 13,05; 24,4	29,05 13,15; 38,56	23,2* 13,1; 32
Total, ms^2	4348 3382,5; 7230,5	2702 2144,5; 3880	3040* 2782; 6525,25	3213 2980; 3494
LF/HF	3,13 1,85; 4,4	2,54 1,39; 3,63	1,6* 0,84; 3,34	1,6 1,04; 3,38

Примітка: *– вірогідність, різниця показників відносно досліджених з низьким рівнем фізичної активності при $p < 0,05$. **– вірогідність, різниця показників відносно досліджених юнаків з аналогічним рівнем фізичної активності при $p < 0,05$.

В цій групі досліджених спостерігалось лише незначне збільшення, порівняно зі стандартами, нормованого показника дуже низькочастотного (VLF, %) спектру, який відображає вплив гуморально-метаболічних механізмів регуляції серцевого ритму і є вегетативним корелятором тривоги та спостерігається при фізичних навантаженнях. Згідно з літературними даними, у людей з підвищеним рівнем фізичної активності симпато – адреналова система перебудовується та мобілізує більшу кількість гормонів, які регулюють енергетичний стан серцево-судинної системи та забезпечують її адаптацію до стресу [20, 43].

Всі показники частотного аналізу варіабельності серцевого ритму дівчат з високим рівнем фізичної активності знаходяться в межах стандарту (Стандарти використання показників ВСР, розроблені Європейським товариством кардіологів і Північно-американським товариством кардіостимуляції та електрофізіології) [55]. Це може свідчити про надійні зв'язки автономних рівнів регуляції кровообігу з над

сегментарними, в тому числі з гіпофізарно-гіпоталамічними та корковим рівнями [2]. Виходячи з цього, можна зробити висновок про нормотонічний тип регуляції. Також, згідно зі значенням загальної потужності спектру (Total), серцево-судинна система знаходиться в доброму функціональному стані та має високі резервні можливості. Статеві відмінності між дівчатами та юнаками цієї групи існували лише по нормованому показнику VLF, який у дівчат був вірогідно нижчим за показник юнаків.

Таким чином, юнаки з високим рівнем фізичної активності мали вірогідно нижчі значення показника загальної потужності спектру (Total) та коефіцієнту вагосимпатичного балансу (LF/HF) аніж юнаки з низьким рівнем фізичної активності. Згідно із значенням коефіцієнту у юнаків з низьким рівнем фізичної активності порушено співвідношення активності відділів вегетативної нервової системи, натомість у юнаків з високим рівнем фізичної активності спостерігається вагосимпатичний баланс. Крім того їм, в порівнянні з юнаками з низьким рівнем фізичної активності, характерно підвищення показників високочастотного (HF) та зниження показників низькочастотного (LF) та дуже низькочастотного спектру (VLF).

Порівнявши отримані результати частотних показників варіабельності серцевого ритму (Time – Domain Results) дівчат з низьким та високим рівнем фізичної активності, встановили вірогідно вищі нормовані показники високочастотного спектру (HF , ms^2, %) у дівчат з високим рівнем фізичної активності. Показник Total, який відображає сумарний ефект впливу на серцевий ритм всіх рівнів регуляції, був досить високим у студенток обох груп, що є характерним для умовно здорових людей. Коефіцієнт вагосимпатичного балансу (LF/HF) у дівчат з високим рівнем фізичної активності в 1,5 рази нижче ніж у дівчат з низьким рівнем фізичної активності.

Результати часового аналізу варіабельності серцевого ритму (табл. 2) виявили, що у юнаків з низьким рівнем фізичної активності показник середньо квадратичного відхилення (SDNN) знаходився в межах стандарту. Він відображує сумарний ефект впливу симпатичного та парасимпатичного відділів вегетативної нервової системи на синусів вузол серця. Показник RMSSD, що характеризує активність парасимпатичної ланки регуляції та здатність синусового вузла до концентрації серцевого ритму, теж був у межах норми. Також в межах стандарту був показник ступеню переважання парасимпатичної ланки регуляції над симпатичною (pNN50).

За показниками часового аналізу варіабельності серцевого ритму у дівчат з низьким рівнем фізичної активності спостерігається вірогідно низьке в порівнянні зі стандартами і з аналогічним показником юнаків та дівчат з високим рівнем фізичної активності значення показника середньо квадратичного відхилення (SDNN). Це, при низькому рівні фізичної активності, може бути наслідком порушення співвідношення впливу симпатичного та парасимпатичного відділів вегетативної нервової системи на регуляцію серцевого ритму. У дівчат цієї групи показник RMSSD, хоча і знаходився в межах стандарту, та був вірогідно нижчий за показник юнаків. Як і в групі юнаків, показник переважання парасимпатичної ланки регуляції над симпатичною ланкою (pNN50) знаходився в межах стандарту.

У юнаків з високим рівнем фізичної активності всі показники часового аналізу відповідають стандартам. До того ж, показник pNN50 був вірогідно вищим за аналогічний у юнаків з низьким рівнем фізичної активності. Це може говорити, про збалансованість вегетативної нервової системи та злагодженість механізмів регуляції серцевого ритму.

Таблиця 2

Показники часового аналізу ВСР студентів (Time – Domain Results)

Показник	Низький рівень фізичної активності		Високий рівень фізичної активності	
	Юнаки	Дівчата	Юнаки	Дівчата
SDNN, ms	67,8 61,15; 84,15	52** 46,9; 62,85	66,15 52,6; 89,175	62,8* 59,7; 78,4
RMSSD, ms	40,9 31,8; 50	35,8** 25,25; 41	32,35 25,48; 51,15	38,5 28,8; 53,3
pNN50, %	15 9,35; 20,55	15,2 5,5; 19,25	19,95* 13,53; 23,83	16,5 9; 24,3

Примітка: * – достовірність, різниця показників відносно досліджених з низьким рівнем фізичної активності при $p < 0,05$. **– вірогідність, різниця показників відносно досліджених юнаків з аналогічним рівнем фізичної активності при $p < 0,05$.

Дівчатам з високим рівнем фізичної активності також притаманне знаходження всіх показників в межах стандарту, що може свідчити про нормотонію.

Дослідження варіабельності серцевого ритму студентів природничих спеціальностей з низьким та високим рівнем фізичної активності доводить взаємозв'язок між рівнем фізичної активності та станом вегетативних адаптаційних реакцій організму. Юнакам та дівчатам з низьким рівнем фізичної активності навіть в стані спокою притаманний високий рівень впливу на регуляцію серцевого ритму симпатичного відділу нервової системи, вищих вегетативних центрів та гуморальних агентів. У результаті цього у них спостерігався менший діапазон адаптаційно–компенсаторних реакцій та вони більш схильні до впливу факторів зовнішнього середовища.

У юнаків та дівчат з високим рівнем фізичної активності в стані спокою симпатичний вплив на регуляцію серцевого ритму є зниженим. Це проявляється уповільненням частоти серцевих скорочень, зниженням артеріального тиску, уповільненням частоти дихання. Така ситуація забезпечує раціональну енергетичну діяльність організму і збільшує резервні можливості при максимальних симпатичних впливах. Тобто цим студентам притаманна нормотонія, що може свідчити про збалансоване співвідношення всіх ланок регуляції серцевим ритмом та збільшення функціональних можливостей організму.

Відомо, що енерговитрати організму тісно пов'язані з основними

властивостями і умовами існування, які за останні роки досить значно змінились. Зміна фонової активності факторів зовнішнього середовища потребує нових адаптаційних реакцій і певних енерговитрат. Навчання у ВУЗі також вимагає цілу когорту пристосувальних реакцій, які по своїй суті є досить енергоємними. Отримані нами результати, що студенти з високим рівнем фізичної активності мають вегетативну рівновагу, а значить, більші адаптивні можливості в порівнянні зі студентами з низьким рівнем фізичної активності, можуть бути пов'язані з існуючими енергетичними можливостями організму. Так, фізична активність потребує певних енерговитрат з превалюючим функціонуванням ерготропної системи, яка є еквівалентом симпатичної активності [15, 16]. Компенсацією чого, в стані спокою, буде превалювання активності трофотропної, парасимпатичної системи. Тобто, чим більше в організмі об'єм енерговитрат, тим більшою в стані спокою буде трофотропна активність, яка є енергоакумулюючою. У студентів, у яких фізична активність низька, організм не налаштовано на енергоакумуляцію. Стан фізіологічного спокою для них – це вже навантаження, яке пов'язане з енерговитратами. Таким чином, виходячи з закону збереження енергії, чим більше енергоакумулююча, трофотропна активність організму, тим більшими адаптаційними можливостями такий організм володіє.

Наші результати свідчать, що регулярна збалансована фізична активність призводить до морфологічних та функціональних змін в організмі людини, які обумовлюють значне розширення функціональних можливостей органів і систем та їх взаємозв'язок, удосконалення регулюючих організмів, збільшення діапазону адаптаційно–компенсаторних реакцій. У наслідок цього підвищується специфічна і неспецифічна стійкість, опір та пристосування організму до сучасних геокліматичних умов зовнішнього середовища, що є необхідною умовою формування майбутнього фахівця.

ВИСНОВКИ

Наші дослідження показали, що кращі вегетативні адаптаційні реакції притаманні студентам з високим рівнем фізичної активності аніж студентам з низьким рівнем фізичної активності.

1. У юнаків з низьким рівнем фізичної активності виявлено підвищення відносно стандартів індексу напруження, показників дуже низькочастотного спектру (VLF, ms^2, %) та низькочастотного (LF, ms^2) спектру в 1,3 – 1,6 разів, а також зниження майже в 2 рази нормованого показника високочастотного (HF, %) спектру. Наслідком цього є вірогідне збільшення в 2 рази коефіцієнту вагосимпатичного балансу (LF/HF), що свідчить про наявність симпатикотонії, стану стривоженості та превалювання центрального контуру регуляції.
2. Дівчатам з низьким рівнем фізичної активності притаманні знижені, порівняно зі стандартом, показники потужності високочастотного (HF, ms^2, %) спектру і підвищені показники дуже низькочастотного спектру (VLF, %). Також, виявлено підвищення в 1,5 рази коефіцієнту вагосимпатичного балансу (LF/HF), що вказує на порушення співвідношення впливу симпатичного та парасимпатичного відділів вегетативної нервової системи на регуляцію

серцевого ритму, та наявність симпатикотонії. Індекс напруження у цих студенток був найбільшим за всіх досліджених і дорівнював 287,32 у. о., що майже в 2 рази вище за норму.

3. У юнаків та дівчат з високим рівнем фізичної активності показники високочастотного (HF) та низькочастотного (LF) спектрів, коефіцієнт вагосимпатичного балансу (LF/HF), показник загальної потужності (Total) та показники часового аналізу варіабельності серцевого ритму знаходились в межах стандарту, що вказує на збалансовану роботу відділів вегетативної нервової системи та наявність нормотонічного типу регуляції.

Список літератури

1. Анализ вариабельности сердечного ритма при использовании различных электрокардиографических систем: метод. рекомендации / Р. М. Баевский [и др.]. – М.: Наука, 2002. – 53 с.
2. Бабунц И.В. Азбука анализа вариабельности сердечного ритма / И.В. Бабунц, Э.М. Мириджанян, Ю.А. Машаех. – Москва, 2010. – 112 с.
3. Баевский Р.М. Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе / Р.М. Баевский, О.И. Кириллов, С.М. Клецкин. – М.: Наука, 1998. – 221 с.
4. Виленский М.Я. Здоровый образ и стиль жизни студента: методологический анализ/ М.Я. Виленский // Педагогическое образование и наука. – 2009. – № 3. – С. 15 – 18.
5. Виленский М.Я. Социокультурный потенциал развития личности студента в физической культуре / М.Я. Виленский // Педагогическое образование и наука. – 2008. – № 8. – С. 4 – 8.
6. Виленский, М. Я. Социально-педагогические детерминанты гуманитарной сущности дисциплины "Физическая культура" в государственных образовательных стандартах высшего профессионального образования третьего поколения / М. Я. Виленский // Педагогическое образование и наука. – 2007. – № 1. – С. 47-50.
7. Богдановська Н. В. Особливості формування адаптивних можливостей ССС організму в онтогенезі при систематичних заняттях спортом. / Н. В. Богдановська, М. В. Маліков // Фізіологічний журнал. – 2006. – Т. 52, № 2. – С. 1 – 199.
8. Захарчук О. Фізична культура як важливий чинник формування здорового способу життя молоді / О. Захарчук // Фізичне виховання, спорт і культура здоров'я у сучасному суспільстві: Збірник наукових праць. – 2009. – №1. – С. 43 – 46.
9. Довгань О. Структурно-функціональні зміни фізичної підготовле –ності студентів з переважанням парасимпатичного типу автономної нервової системи / Довгань О., Іваськів Б., Авраменко В. // Молода спортивна наука України. – 2009. – Т.3. – С. 55 – 59.
10. Довгань О. Фізичний розвиток студентів під впливом фізичних навантажень залежно від типу автономної нервової системи / Довгань О., Юр'єва Л., Трифонюк В. // Фізичне виховання, спорт і культура здоров'я у сучасному суспільстві: Збірник наукових праць. – 2008. – Т.2. – С. 75 – 77.
11. Давиденко Е.В. Методика флемингемского исследования двигательной активности человека: Рекомендация по использованию / Е.В. Давиденко, Руслан Масауд. – Киев: Олимпийская литература – 1999. – 12 с.
12. Бароненко В.А. Здоровье и физическая культура студента / В.А. Бароненко, Л.А. Рапопорт. – М.: Альфа-М: ИНФРА – М., 2009. – 336 с.
13. Сарычев Ю.Ф. Адаптативные механизмы коррекции вегетативного баланса в условиях мышечной деятельности / Ю.Ф. Сарычев // Вестник ТГПУ. – 2012. – №8(86). – С. 132 – 134.
14. Task Force of the European Society of Cardiology and the North American Society of Pacing and Electrophysiology. Heart rate variability. Standarts of Measurement. Physiological interpretation and clinical use // Circulation. – 1996. – V. 93. – P. 1043–1065.
15. Вегетативные расстройства: Клиника, диагностика, лечение./ под ред. А. М. Вейна. – М.: ООО «Медицинское информационное агенство», 2003. – 752 с.

16. Алексанянц Г.Д. Использование феномена сердечно-дыхательного синхронизма для оценки регуляторно-адаптивных возможностей организма юных спортсменов/ Г.Д. Алексанянц // Теория и практика физ. культуры. – 2004. – № 8. – С. 25.

Исаков А.А. Зависимость показателей ВСР студентов от пола и уровня физической активности / А.А. Исаков, В.П. Ляшенко, С.Н. Лукашёв // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.65-76.
Проводили временной, частотный и нелинейный анализ показателей вариабельности сердечного ритма (ВСР) студентов и студенток с разным уровнем физической активности, обучающихся на 2-3 курсах естественных специальностей. Показано, что у студентов и студенток с низким уровнем физической активности в регуляции ВСР превалирует симпатический тонус, в то время как у студентов с высоким уровнем обнаружено нормотонический тип регуляции ВСР. Установлена корреляция между доминирующим тонусом вегетативной регуляции и диапазоном адаптационно-компенсаторных реакций и резервных возможностей организма. Обсуждаются возможные эрго- и трофотропные механизмы адаптационных изменений у студентов и студенток в зависимости от уровня физической активности.
Ключевые слова: вариабельность сердечного ритма, уровень физической активности, студенты, адаптационно-компенсаторные реакции, симпатическая нервная система, парасимпатическая нервная система.

Isakov A.A. Dependence HRV students of gender and level of physical activity / A.A. Isakov, V.P. Lyashenko, S.N. Lukashev // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University.– Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No 3. – P. 65-76.
Spent time, frequency and nonlinear analysis of heart rate variability (HRV) students and students with different levels of physical activity, studying at 2-3 courses of natural specialties. It was shown that male and female students with low levels of physical activity in the regulation of heart rate variability prevails sympathetic tone, while the students with a high level of regulation of the type found normotonichesky HRV. The correlation between the dominant tone of the autonomic regulation and a range of adaptive-compensatory reactions and the reserve capacity of the body. We discuss possible ergo- and trophotropic mechanisms of adaptive changes in male and female students, depending on the level of physical activity.
Keywords: heart rate variability, the level of physical activity, the students, the adaptive-compensatory response, the sympathetic nervous system, the parasympathetic nervous system

Поступила в редакцию 16.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 77-83.

УДК 577.121:963

ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ ОКСИДУ АЗОТУ І НІТРОЗИЛЮВАННЯ В ЕРИТРОЦИТАХ ХВОРИХ НА АПЛАСТИЧНУ АНЕМІЮ

Йолкіна Н.М.[1], Коношенко С.В.[2], Коцюруба А.В.[3], Добровольський Ф.В.[3]

[1]Кримський факультет Запорізького національного університету, Сімферополь, Україна
[2]Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського, Сімферополь, Україна
[3]Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України, Київ
E-mail: nataleiolkina@gmail.com

Показано, що в еритроцитах хворих на апластичну анемію спостерігаються зміни у системі синтезу оксиду азоту, які ведуть до переваги неокисного, аргіназного метаболізму над окисним, NO-синтазним метаболізмом L-аргініну і до обмеження накопичення NO-аніонів.
Разом із тим, простежується збільшення вмісту в еритроцитах високомолекулярних продуктів нітрозилювання, що може мати певний вплив на структурно-функціональний стан еритроцитарних протеїнів.
Ключові слова: еритроцити, система синтезу оксиду азоту, аргіназа, NO-синтази, NO-аніони, низькомолекулярні і високомолекулярні продукти нітрозилювання, апластична анемія.

ВСТУП

За багатьох захворюваннях відбувається посилення перебігу вільно-радикальних реакцій, що призводить до розвитку оксидативного стресу, залежного від активних форм кисню [1-3].

Разом із тим, за останні роки накопичилося багато даних щодо тісної взаємодії продукції вільних радикалів кисню та оксиду азоту [4]. Дослідження останнього десятиріччя показали, що оксид азоту (NO) є одним із універсальних регуляторів фізіологічних функцій організму з надзвичайно широким спектром біологічної дії [5]. Зокрема, відомо, що в оптимальних концентраціях NO поліпшує ендотеліальну функцію периферичних судин, позитивно впливає на активність деяких протеїнкіназ, а також може бути інгібітором каспаз, пригнічувати індукцію апоптозу [6, 7]. Але синтез оксиду азоту у надмірних концентраціях може бути причиною нітрозативного стресу, що викликається активними формами азоту, перш за все, пероксинітритом і продуктом його деградації діоксидом азоту [4].

Певним маркером нітрозативного стресу вважається також утворення нітрозотіолів, зокрема, продуктів нітрозилювання протеїнів [4].

Все це свідчить про доцільність вивчення процесів, які стосуються метаболізму оксиду азоту, його синтезу і використання в клітинах різного типу як за умов норми, так й за умов патології.

Оскільки за рядом захворювань в патологічний процес залучаються еритроцити [8, 9], метою цієї роботи було вивчення окремих показників системи синтезу оксиду

азоту і процесів нітрозилювання в еритроцитах хворих на апластичну анемію (аплазію кісткового мозку).

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Матеріалом для досліджень слугували еритроцити практично здорових людей (25 донорів станції переливання крові) та хворих на апластичну анемію (11 осіб, середній вік 56,0 років). У кожній групі співвідношення чоловіків та жінок було приблизно однаковим. Кров брали на базі Кримського онкологічного центру при їх вступі до стаціонару, перед початком лікування.

Гемоліз еритроцитів здійснювали у рівному об'ємі дистильованої води, взяв за основу метод Драбкіна [10].

Стан системи синтезу оксиду азоту оцінювали, вивчаючи показники гемолізатів, що характеризують інтенсивність неокисного (аргіназного) та окисного (NO-синтазного) метаболізму L-аргініну.

Інтенсивність неокисного метаболізму L-аргініну оцінювали, визначаючи активність аргінази [11]. Інтенсивність окисного перетворення L-аргініну, що супроводжується синтезом оксиду азоту de novo, оцінювали за активністю ізоферментів NO-синтаз – кальцій-залежної, конститутивної (cNOS) і кальцій-незалежної індуцибельної (iNOS) синтази [12].

Відсоткову долю активності с NOS (% cNOS) відповідно сумарної активності NO-синтаз визначали за формулою:

$$\%\ \ cNOS = cNOS \cdot 100\% / \tilde{n}\acute{o}\grave{i}\grave{a}\eth\acute{i}\grave{a}\quad \grave{a}\hat{e}\grave{o}\grave{e}\hat{a}\acute{i}^{3}\tilde{n}\grave{o}\ddot{u}\quad NOS\ .$$

Поряд із цим, в гемолізатах еритроцитів визначали вміст стабільних метаболітів оксиду азоту – нітрит-аніонів (NO_2^-) і нітрат-аніонів (NO_3^-) [13].

Для оцінки процесів нітрозилювання визначали вміст низькомолекулярних і високомолекулярних нітрозотіолів [14].

В усіх дослідах використовували спектрофотометричні методи біохімічного аналізу.

Одержані експериментальні дані обробляли статистично з використанням t-критерію Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

З літератури відомо [4], що при різних патологіях активність кальцій-залежної, конститутивної синтази оксиду азоту (cNOS) є порівняно низькою, але зростає активність кальцій-незалежної, індуцибельної синтази (iNOS), яка в багатьох клітинах індукується запальними цитокінами, інтерлейкіном β, інтерфероном γ. Активація конститутивної NOS здійснюється підвищенням внутрішньоклітинного вмісту Ca^{2+} і конститутивно протеїнкіназою В, яка знаходиться під контролем інсулінової сигнальної системи чи сфінгомієлінового сигнального каскаду [4, 15].

Як показали результати наших досліджень, в еритроцитах хворих на апластичну анемію суттєво знижується інтенсивність конститутивного синтезу оксиду азоту.

Активність кальцій-залежної конститутивної синтази оксиду азоту визначена на 43% меншою порівняно з контрольною групою донорів (таблиця). Водночас, інтенсивність індуцибельного синтезу оксиду азоту значно зростає. Активність кальцій-незалежної синтази оксиду азоту збільшувалась у 3,2 разу порівняно з контрольною групою.

Доля фізіологічного конститутивного синтезу оксиду азоту в еритроцитах практично здорових людей складала, в середньому, 66% від сумарного синтезу оксиду азоту, тоді як у хворих на апластичну анемію спостерігалося виражене зниження даного показника – до 26,0% від показника контрольної групи.

Оскільки субстратом для NO-синтаз є L-аргінін було важливим дати оцінку неокисного метаболізму цієї амінокислоти, здатної перетворюватися ферментом аргіназою до сечовини та орнітину. Було встановлено, що активність аргінази в еритроцитах хворих на апластичну анемію достовірно зростає: у 2,0 рази порівняно з контрольною групою, що свідчить про активізацію неокисного, аргіназного метаболізму, який конкурує з окисним NO-синтазним метаболізмом L-аргініну. Співвідношення неокисного та окисного метаболізму L-аргініну (Arg/NOS) достовірно зростало в еритроцитах хворих: у 1,5 разу порівняно з контрольною групою.

Таблиця

Показники системи синтезу оксиду азоту і процесів нітрозилювання в еритроцитах хворих на апластичну анемію (відсоткова доля відносно показника контрольної групи[*]); M ± m

Показники	Обстежені групи	
	Контрольна група	Хворі на апластичну анемію
cNOS	100 ± 15,0	57,0 ± 4,5[**]
iNOS	100 ± 16,4	320,0 ± 45,0[**]
% c NOS	66,3 ± 6,4	26,0 ± 3,5[**]
Аргіназа	100 ± 8,0	214,7 ± 36,0[**]
Arg/NOS	100 ± 17,0	154,0 ± 15,0[**]
NO_2^-	100 ± 18,0	120,0 ± 20,0
NO_3^-	100 ± 16,0	77,0 ± 11,0
НМНТ	100 ± 11,3	93,0 ± 11,5
ВМНТ	100 ± 13,5	390,0 ± 55,0[**]

[*] – контроль – 100%;

[**] – вірогідність відміни показника відносно контрольної групи ($p < 0,05$).

Вивчення пулів стабільних метаболітів оксиду азоту (нітрит- і нітрат-аніонів) показало, що їх вміст зазнає незначні зміни, які простежуються на рівні тенденції. Практично вміст NO_2^- і NO_3^- в еритроцитах хворих залишався на рівні контрольної групи. Це може свідчити або про гальмування процесів окиснення NO (на тлі

достатньо високої активності індуцибельної синтази оксиду азоту), або про більш активне використання NO в інших реакціях метаболізму оксиду азоту, зокрема, в реакціях утворення нітрозотіолів.

Вивчення вмісту в еритроцитах низькомолекулярних і високомолекулярних продуктів нітрозилювання показало, що у хворих на апластичну анемію спостерігається суттєве зростання рівня високомолекулярних нітрозотіолів (ВМНТ): у 3,9 разу порівняно з контрольною групою (таблиця). Вміст низькомолекулярних нітрозотіолів (НМНТ) практично не змінювався.

Оскільки головним представником низькомолекулярних нітрозотіолів є нітрозоглутатіон [4], можна допустити можливість вивільнення глутатіону з процесів нітрозилювання для більш активного його використання еритроцитами за умов патології у відновлювальних реакціях.

Разом із тим, досить виражене збільшення вмісту в еритроцитах хворих високомолекулярних нітрозотіолів свідчить про активний перебіг процесів, що ведуть до утворення різних продуктів хімічної модифікації протеїнів, головним чином, гемоглобіну. Нітрозилювання гемоглобіну можна було б оцінювати як один з механізмів регуляції його спорідненості до кисню, утворення оксигенованої форми (за умов нітрозилювання по залізу гемової групи).

Отже, одержані дані свідчать про те, що за апластичній анемії в еритроцитах відбуваються метаболічні перебудови, які пов’язані з системою синтезу оксиду азоту і ведуть до переваги інтенсивності неокисного, аргіназного метаболізму над інтенсивністю окисного, NO-синтазного метаболізму L-аргініну. Зміни у системі синтезу оксиду азоту разом із відповідними особливостями в утворенні низькомолекулярних і високомолекулярних продуктів нітрозилювання можуть мати певне значення, впливаючи на генерування в еритроцитах хворих активних форм азоту, на рівень відновлювальних еквівалентів у формі глутатіону, а також, що цілком імовірно, на функціональний стан окремих протеїнів, зокрема, гемоглобіну.

ВИСНОВКИ

1. В еритроцитах хворих на апластичну анемію відбуваються зміни у системі синтезу оксиду азоту, що ведуть до переваги неокисного, аргіназного метаболізму над окисним, NO-синтазним метаболізмом L-аргініну, а також до обмеження накопичення NO-аніонів.
2. За апластичній анемії в еритроцитах змінюється співвідношення низькомолекулярних і високомолекулярних продуктів нітрозилювання: суттєво збільшується вміст високомолекулярних нітрозотіолів, що може вплинути на структурно-функціональний стан еритроцитарних протеїнів.
3. Зміни у системі синтезу оксиду азоту, які простежуються в еритроцитах хворих на апластичну анемію, можуть мати певне компенсаторне значення, впливаючи на генерування активних форм азоту і підтримку рівня відновлювальних еквівалентів у формі глутатіону.

Список літератури

1. Дубинина Е.Е. Окислительная модификация протеинов, ее роль при патологических состояниях / Е.Е. Дубинина, А.В. Пустыгина // Укр. біохім. журн. – 2008. – Т. 80, № 6. – С. 5-18.
2. Меньщиков Е.Б. Окислительный стресс при воспалении / Е.Б. Меньщиков, Н.К. Зенков // Усп. совр. биол. – 1997. – Т. 117, № 2. – С. 155-169.
3. Меньщиков Е.Б. Окислительный стресс: патологические состояния и заболевания / Е.Б. Меньщиков, Н.К. Зенков, В.З. Ланкин // Новосибирск: АРТА, 2008. – 284 с.
4. Сагач В.Ф. Пригнічення оксидативного та нітрозативного стресу як механізм кардіо- і вазо протекторної дії екдистерону за умов експериментального цукрового діабету І типу / В.Ф. Сагач, Ю.П. Коркач, А.В. Коцюруба, О.Д. Присяжна // Фізіол. журн. – 2008. – Т. 54, № 5. – С. 46-54.
5. Акопова О.В. Оксид азоту пригнічує відкриття мітохондріальної пори і збільшує кальцієву ємність мітохондрій in vivo / О.В. Акопова, А.В. Коцюруба, Ю.П. Ткаченко, В.Ф. Сагач // Фізіол. журн. – 2005. – Т. 51, № 3. – С. 3-11.
6. Ping P. Isoform-selective activation of protein kinase C by nitric oxide in the heart of conscious rabbits: a signaling mechanism for both nitric-oxide-induced and ischemia-induced preconditioning / P. Ping, H. Takano, J. Zhang et al // Circulat. Res. – 1999. – V. 84. – P. 587-604.
7. Li J. Nitric oxide suppresses apoptosis via interrupting caspase activation and mitochondrial dysfunction in cultured hepatocytes / J. Li, C.A. Bombeck, S. Yang, Y.M. Kim, T.R. Billiar // J. Biol. Chem. – 1999. – V. 274. – P. 17325-17333.
8. Ёлкина Н.М. Энзиматическая активность эритроцитов человека при ишемической болезни сердца в условиях развития окислительного стресса / Н.М. Ёлкина, С.В. Коношенко, И. Шашуа // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. – Серия: Биология, химия. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 124-128.
9. Новицкий В.В. Белковый спектр мембран эритроцитов у больных раком легкого и с опухолями головы и шеи / В.В. Новицкий, В.Е. Гольберг, М.В. Колосова и др. // Бюл. эксперим. биол. и медиц. – 1999. – Прил. 1. – С. 18-20.
10. Drabkin D. A simplified technique for large scale crystallization myoglobin and haemoglobin in the crystalline / D. Drabkin // Arch. biochem. – 1949. – V. 21. – P. 224-226.
11. Шугалей В.С. Содержание мочевины и активность аргиназы в органах крыс при акклиматизации к холоду / В.С. Шугалей, А.С. Козина // Физиол. журн. СССР. – 1977, № 8. – С. 1199-1202.
12. Chin S.Y. Increased activity and expression of Ca2+ – depended NOS in renal cortex of ANG II-infused hypertensive rats / S.Y. Chin, K.N. Pandey, S.J. Shi et al // Amer. J. Physiol. – 1999. – V. 277, N 5. – P. 797-804.
13. Green L.L. Analysis of nitrate, nitrite and [N+5]-nitrate in biological fluids / L.L. Green, D.A. Wagner, J. Glogowski et al // Anal. Biochem. – 1982. – V. 126, N 1. – P. 131-138.
14. Gerdal D. Inhibition of the catalitic activity of alkoholdegydrogenase by NO is associated with S-nitrosylation and the release of zinc / D. Gerdel, A.J. Cederbaum // Biochemistry. – 1996. – V. 35, N 50. – P. 16186-16194.
15. Villa Bianca R. Sphingosine 1-phosphate induced endothelial nitric-oxide synthase activation through phosphorylation in human corpus cavernosum / R. Bianca Villa, R. Sorrentino, C. Imbimbo et al // J. Pharmacol. Exp. Therap. – 2006. – V. 316, N 2. – P. 703-708.

Ёлкина Н.М. Процессы синтеза оксида азота и нитрозилирования в эритроцитах больных апластической анемией / Н.М. Ёлкина, С.В. Коношенко, А.В. Коцюруба, В.Ф. Сагач, Ф.В. Добровольский // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.77-83.

Показано, что в эритроцитах больных апластической анемией наблюдаются изменения в системе синтеза оксида азота, которые ведут к преобладанию неокислительного, аргиназного метаболизма над окислительным, NO-синтазным метаболизмом L-аргинина и к ограничению накопления NO-анионов.

Вместе с этим, прослеживается увеличение содержания в эритроцитах высокомолекулярных продуктов нитрозилирования, что может влиять на структурно-функциональное состояние эритроцитарных протеинов.
Ключевые слова: эритроциты, система синтеза оксида азота, аргиназа, NO-синтазы, NO-анионы, низкомолекулярные и высокомолекулярные продукты нитрозилирования, апластическая анемия.

PROCESSES OF NITRIC OXIDE SYNTHESIS AND NITROSYLATION IN ERYTHROCYTES OF PATIENTS WITH APLASTIC ANEMIA

Yolkina N.M.[1], Konoshenko S.V.[2], Kotsuruba A.V.[3], Dobrovolsky F.V.[3]

[1]Crimea faculty of Zaporogie National University, Simferopol, Ukraine
[2]Tavrida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
[3]O.O. Bogomolets Institute of Physiology National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv
E-mail: nataleiolkina@gmail.com

Elucidation of the molecular basis of various diseases and pathological states of human organism is one of the most significant problems of medicine and biology [1-3]. It is known, that the ways of production of free radicals of oxygen and nitric oxide are closely binded [4]. The synthesis of nitric oxide over standard level may causes nitrosative stress, that is binded with active forms of nitric oxide, for example, peroxinitrite and nitric dioxide [4]. The formation of nitrosothiols is one of the markers of nitrosative stress also [4, 5]. Given that in some diseases erythrocytes are involved in pathological process [6, 7], the aim the present work was to study the indexes of the system of nitric oxide synthesis and nitrosylation in erythrocytes under aplastic anemia. The materials for the study were the erythrocytes of healthy subjects (control group) and patients with aplastic anemia. The erythrocytes were hemolisated by distilled water. In hemolisates of erythrocytes was determined the content of NO-anions (NO_2^- and NO_3^-) [8], low-molecular and high-molecular products of nitrosylation [9] and the activity of arginase [10], cNOS and iNOS [11]. It has been shown, that in erythrocytes of patients with aplastic anemia the system of nitric oxide synthesis is changed. The metabolism of L-arginine by arginase prevailes over oxidative metabolism with NO synthesis (was 54% higher when compared to control group). The activity of Ca^{2+}-dependent NO-synthase was 43% less when compared to control group. The activity of Ca^{2+}-independent nitric oxide synthase was rised (22% higher when compared to control group). The activity of arginase was rised also (100% higher when compared to control group). The accumulation of NO-anions in erythrocytes of patients was limited. The level of low-molecular products of nitrosylation was not changed. It is known that nitrosoglutatione is one of the main low-molecular products of nitrosylation [4]. The lowring of the content of low-molecular products in erythrocytes of patients with aplastic anemia may be as index of releasing of glutatione from processes of nitrosylation for it more active utilization in reductative reactions. At the same time, the content of high-molecular products of nitrosylation was rised (290% higher when compared to control group). So far as the high-molecular products of nitrosylation are, in the main, nitrosylated proteins [4], these changes in erythrocytes of patients with aplastic anemia may have certain influence on structural-functional state of erythrocyte proteins;

in particular, of haemoglobin. The changes that are observed in the system of nitric oxide synthesis in erythrocytes may have influence on generation of nitric active forms and level of reductated glutatione also.

Thus, under aplastic anemia the metabolic changes are realized in erythrocytes, the development of nitrosative stress is accompanied by realization of some compensative reactions.

Key words: erythrocytes, system of nitric oxide synthesis, arginase, NO-synthases, NO-anions, low-molecular and high-molecular products of nitrosylation, aplastic anemia.

References

1. Dubinina E.E., Pustigina A.V., Oxidative modification of proteins, it importance in pathological states, Ukr. biochem. J., **80, 6,** 5 (2008).
2. Menshikov E.B., Zenkov N.K., Oxidative stress under inflammation, Impr. mod. biol., **117, 2,** 155 (1997).
3. Menshikov E.B., Zenkov N.K., Lankin V.Z., Oxidative stress: pathological states and diseases, 284 p. (ARTA, Novosibirsk, 2008).
4. Sagach V.F., Korkach U.P., Kotsuruba A.V., Prysyazhna O.D., The inhibition of oxidative stresses by ecdysterone as the mechanism of the cardio- and vasoprotective action at type I diabetes, Physiol. J., **54, 5,** 46 (2008).
5. Akopova O.V., Kotsuruba A.V., Tkachenko U.P., Sagach V.F., Nitric oxide suppresses permeability, transition pore opening and enhances calcium uptake in mitochondria in vivo, Physiol. J., **51, 3,** 3 (2005).
6. Yolkina N.M., Konoshenko S.V., Shashua I., Enzym activity of human erythrocytes under ischemic heart desease, Scientific Notes Taurida National V.I. Vernadsky University, **24 (63), 2,** 124 (2011).
7. Novitski V.V., Goldberg V.E., Kolosova M.V., Protein spector of erythrocyte membranes of patients with lung cancer and tumours of head and neck, Bul. experim. biol. and med., **suppl. 1,** 18 (1999).
8. Green L.L., Wagner D.A., Glogowski J., Analysis of nitrate, nitrite and [N^{+5}]-nitrate in biological fluids, Anal. Biochem., **126, 1,** 131 (1982).
9. Gerdal D., Cederbaum A.J., Inhibition of the catalitic activity of alkoholdegydrogenase by NO is associated with S-nitrosylation and the release of zinc, Biochemistry, **35, 50,** 16186 (1996).
10. Shugaley V.S., Kozina A.S., Content of urea and arginase activity in rats organs under acclimatization for cold, USSR Physiol. J., **8,** 1199 (1977).
11. Chin S.Y., Pandey K.N., Shi S.J., Increased activity and expression of Ca^{2+} – depended NOS in renal cortex of ANG II-infused hypertensive rats, Amer. J. Physiol., **277, 5,** 797 (1999).

Поступила в редакцию 16.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 84-99.

УДК 581.93:502.72(477.75)

ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ СТЕПНЫХ СООБЩЕСТВ ОПУКСКОГО ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА

Кобечинская В.Г., Отурина И.П., Котолуп М.В., Сидякин А.И.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: valecohome@mail.ru

Исследованы демутационно-деструкционные процессы и пространственно-временная структура сложения степных фитоценозов в Опукском природном заповеднике. Изучены биоморфологические особенности растений, формирующих эти сообщества. Установлено, что преобладающей биоморфой в исследованных фитоценозах являются поликарпические полурозеточные травянистые растения со стержневыми корневыми системами, в частности, эфемероиды и летне-зимнезеленые виды.
Ключевые слова: степные фитоценозы, Опукский природный заповедник, видовая насыщенность, мозаичность, жизненные формы, биоморфологические признаки.

ВВЕДЕНИЕ

Самым крупным заповедным объектом на южной части Керченского полуострова является Опукский природный заповедник площадью 1592,3 га, из них 62 га акватории Черного моря.

Заповедник был учрежден в 1998 г. согласно Указу Президента Украины от 12.05.98 г. № 459/98 с целью реализации Программы перспективного развития заповедного дела в Украине для сохранения биологического и ландшафтного разнообразия природного комплекса, имеющего большую природоохранную ценность. Территория Опукского природного заповедника включает плато и склоны горы Опук высотой около. 185 м над у. м. – одной из самых высоких вершин Керченского полуострова, а также солёное Кояшское озеро и береговую зону моря с островами Скалы-Корабли.

В соответствии с климатическим районированием Опукский природный заповедник относится к Керченскому причерноморскому району, который характеризуется очень засушливым, умеренно-жарким климатом с довольно мягкой зимой и максимально низкими величинами коэффициентов увлажнения почв [1]. Почвенный покров, сформированный на каменисто-щебнисто-глинистых карбонатных отложениях известняков, глинистых сланцев, реже конгломератов, отличается большой пестротой [2].

С учетом флористического районирования эту территорию можно отнести к Опукскому подрайону Керченского флористического района Керченско-Таманского округа Крымско-Новороссийской провинции [3].

Растительность заповедника представлена, главным образом, настоящими и петрофитными степями, саванноидами, томиллярами, а также

кальцепетрофитонными и галофильными комплексами [4, 5]. По данным инвентаризации отдела флоры и растительности Никитского ботанического сада [6, 7], на территории Опукского природного заповедника произрастает 452 вида высших сосудистых растений из 244 родов, принадлежащих к 62 семействам, что составляет 14,4 % видового состава флоры Крыма и почти 41,8 % флоры всего Керченского полуострова, из которых 6,0 % – крымские эндемы. Для такой сравнительно небольшой территории уровень эндемизма очень высок (27 видов), и по этому показателю данный заповедник приближается к горной части Крымского полуострова.

Флора заповедника имеет большую созологическую ценность, поскольку 8,4 % ее видового состава относятся к раритетному генофонду. Разнообразие условий обитания определяет уникальность флористического разнообразия Опукского природного заповедника.

Благодаря тому, что территория заповедника длительное время входила в состав закрытого военного объекта, многие элементы биоты и заповедные ландшафтные комплексы сохранились в относительно стабильном состоянии. Наряду с достаточно хорошей изученностью флоры высших сосудистых растений Опукского природного заповедника, детальных исследований горизонтальной структуры растительности и флористического состава различных фитоценозов ранее не проводилось. Единична работа по отдельным показателям биоморфологических характеристик растений для этой территории [7], поэтому изучение перестройки структуры растительности Опукского природного заповедника с учетом пространственно-временных характеристик несомненно актуально. В связи с этим целью настоящей работы являлось углубленное изучение указанных характеристик растений, а также сукцессионных процессов развития степной растительности данного заповедника с учетом воздействия антропогенных факторов в 2002 и в 2012 гг.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования демутационных процессов в растительном покрове при снятии пастбищных нагрузок в 2002 г. на территории Опукского природного заповедника был заложен профиль от верхнего плато на юг к морю шириной 100 м с перепадом высот от 50 до 160 м. По профилю хорошо прослеживается активная мезофитизация растительности из-за образования мощной подстилки, особенно по балкам, главенствующим в рельефе. Вдоль профиля были выделены 3 пробные площади по 100 м^2 (участки №№ 1, 2, 3). Спустя 10 лет, в 2012 г., на этих же участках были повторены идентичные исследования. К сожалению, в настоящее время вследствие периодических палов на прилегающей территории огонь в наиболее засушливый летний период охватывает и часть степных сообществ заповедника, поэтому в 2012 г. для анализа последствий воздействия пирогенного фактора на растительный покров вблизи границ заповедника на северном склоне на высоте 30-75 м были выбраны еще 2 участка (№№ 4 и 5).

На пяти пробных площадях проведено геоботаническое описание фитоценозов с использованием стандартных фитоценотических методов [8]. Выявлялся полный

флористический состав с определением постоянных и временных доминант, обладавших высокими показателями встречаемости, определялись общее проективное покрытие, а также вертикальная и горизонтальная структура сообществ. Видовая насыщенность изучалась соответственно на учетных участках площадью 0,1 м^2 (в 50-кратной повторности), 0,25 и 1 м^2 (в 20-кратной повторности), оценивался тип мозаичности, картировались элементы мозаики и выявлялся их флористический состав. Анализ спектра биоморфологической структуры флористического состава пробных площадей осуществлялся на основе данных «Биологической флоры Крыма» В.Н. Голубева (1996) и собственных исследований. Номенклатура таксонов приведена согласно Mosyakin, Fedoronchuk (1999) [10] с дополнениями А.В. Ены (2012) [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным службы охраны Опукского природного заповедника, до образования заповедника практически круглый год на этой территории выпасалось 3-5 тыс. овец и около 500 голов крупного рогатого скота. Для активизации кормовой базы животных местными жителями проводилось регулярное выжигание многолетней стерни, что привело на доступных для выпаса участках к формированию упрощенных по структуре степных сообществ сбойного типа с обилием однолетников и сорных видов.

Учреждение заповедника в 1998 г. с введением жесткого охранного режима и полным снятием пасквальной нагрузки на его территорию способствовало интенсификации демутационных процессов восстановления коренной растительности. Следует отметить, что вокруг заповедника нет буферной зоны. Его территория соседствует с прилегающими сельхозугодиями, а ликвидация местного сельхозпредприятия и прекращение обработки большей части сельскохозяйственных земель привели к интенсивному зарастанию полей сорной растительностью и активной инвазии её на территорию заповедника.

Участок № 1, расположенный примерно в 300 м к юго-западу от родника, протянулся в виде ленточной трансекты (высоты 50-70 м) по склону крутизной 10-20^0. Это всхолмленная степь с выходами в верхней части участка обломков известняковых пород на поверхность. Структура растительности изучалась по элементам мозаики (табл. 1). Исследования, проведенные в 2002 г., выявили, что на более крутых элементах мезорельефа нагрузка выпаса была достаточно низкой, в результате чего здесь сохранился петрофитный вариант настоящей степи с минимальным почвенным покровом. Выход известняковых пород на поверхность, хорошая инсоляция и прогрев почвы, открытая, хорошо продуваемая местность не создают условия для формирования мощной дернины, она быстро минерализуется. На данном участке отмечена наиболее высокая видовая насыщенность (19,1 видов/м^2), в составе сообщества преобладают поликарпические травы, незначительно участие сорных видов, сравнительно низкое общее проективное покрытие травостоя (75-85%) обусловлено скальными обнажениями. Встречаемость видов суммарно отражает равномерность распределения растений в сочетании с их

обилием. Виды, имеющие низкую встречаемость, распределены по участку разрежено.

Таблица 1

Сравнительная характеристика структуры степной растительности на пробных площадях Опукского природного заповедника в 2002 и 2012 гг

Участки	Годы	Общее число видов	Общее проектив-ное покрытие, %	Видовая насыщенность на участках площадью			Элемен-ты Мозаи-ки	Средняя. высота генератив. побегов, см	Встречаемость по классам, %				
				0,1 м^2	0,25м^2	1,0 м^2			100-80	61-80	41-60	21-40	1-20
№ 1	2002	65	75-85	10,1/ 8-14	11,4/ 9-15	19,1/ 17-28	7	45	0	2	4	13	46
	2012	54	90-100	6,2/ 3-11	8,2/ 4-10	13,7/ 7-23	10	36	1	1	1	6	45
№ 2	2002	74	90-95	7,4/ 4-14	10,7/ 10-12	19,8/ 14-24	9	65,1	0	2	3	9	60
	2012	53	80-95	5,8/ 3-10	6,3/ 4-9	17,2/ 12-29	6	54,5	0	0	2	7	44
№ 3	2002	53	50-60	6,8/ 6-12	12,6/ 11-15	15,9/ 10-18	7	35,4	0	0	4	5	44
	2012	49	60-65	6,4/ 5-11	11,5/ 6-15	15,3/ 6-17	6	33,5	0	0	2	4	43
№ 4	2012	49	85-90	8,5/ 5-14	9,7/ 8-19	20,4/ 18-23	8	30,7	1	0	5	9	34
№ 5	2012	47	80	8,1/ 5-12	8,5/ 5-14	18,7/ 15-22	6	27,5	0	2	1	10	34

Преобладание в общем сложении травостоя видов с низкой встречаемостью (46 из 65 выявленных видов) свидетельствует о значительной неоднородности сложения фитоценоза, низкой численности ценопопуляций этих растений и крайне диффузном, вплоть до случайного, видовом наборе.

Виды, имевшие высокие показатели встречаемости (до 60%), – *Valerianella rimosa*, *Salvia pratensis*, *Phlomis pungens*. Чаще всего (до 80%) на учетных площадках встречались *Acinos eglandulosus* и *Bromus squarrosus*. В нижней части участка № 1 главенствовали рудеральные виды. Несмотря на достаточно высокое флористическое разнообразие и сомкнутость травостоя, на участке № 1 произошло полное замещение коренного сообщества на производное, обедненное по структуре и сложению. Очевидно, что этот участок претерпел существенные перестройки в составе и сложении микрогруппировок в связи с величиной рекреационной нагрузки. Данный участок находится в состоянии демутационных процессов, но прежний перевыпас сильно разрушил часть сообщества, поэтому процесс восстановления еще очень далек до завершения. В 2002 г. на этом участке сформировалась ass. *Salvia pratensis – Peganum harmala – Elytrigia repens*. Субдоминанты: *Achillea setacea, Acinos eglandulosus, Bromus squarrosus, Medicago*

romanica. Было выявлено 7 микрогруппировок, обусловленных различными типами мозаичности: экотопической, клоновой, зоогенной и антропогенной.

Через 10 лет (в 2012 г.) на участке № 1 произошла перестройка растительности с полной сменой доминантов, существенно изменился флористический состав, из-за выпадения сорных видов уменьшилась его численность (54 вида). Теперь здесь доминируют *Ephedra distachya, Festuca rupicola* и *Teucrium chamaedrys*. Субдоминанты: *Achillea setacea, Carex melanostachya, Dactylis glomerata*. Наибольшую площадь (почти 45 м^2) занимают заросли эфедры, тогда как остальные микрогруппировки по площади сравнительно небольшие (от 0,5 до 5 м^2). Именно на этом участке выявлено самое высокое число (10) элементов мозаики. Интенсивное развитие эфедры и высокая сомкнутость травостоя (проективное покрытие возросло до 90-100%) привело к накоплению мелкозема и формированию устойчивой многолетней подстилки, противодействующей смыву почвенного профиля. На этом участке за прошедший десятилетний период почти в 1,5 раза снизилась и видовая насыщенность (табл. 1), что свидетельствует об активной перестройке данного фитоценоза. Отсутствие отчуждения травостоя, которое проходило в прошлом в результате выпаса, вызывает изменения в численности зоокомпонентов, что также оказывает косвенное влияние на растительность. Более благоприятно складываются условия для вегетативно размножающихся растений, на границе нижней части участка выявлены небольшие кусты шиповника и терна. Вода, испаряясь в атмосферу в жаркие летние дни, увеличивает влажность приземного слоя воздуха заповедного участка внутри самого травостоя, что способствует активизации вегетативного побегообразования и выпадения однолетников в травостое.

На участке № 1 к 2012 г. сформировалась ass. *Ephedra distachya + Teucrium chamaedrys – Festuca rupicola.* Субдоминанты: *Achillea setacea, Carex melanostachya, Stípa capillata.*

Элементы клоновой и экотопической мозаики на участке № 1 представлены следующими видами: *Ephedra distachya, Stípa capillata, Teucrium chamaedrys, Galium verum, Dactylis glomerata, Linum euxinum, Sonchus arvensis, Euphorbia praecox,Verbascum lychnitis*.

Следовательно, демутационные процессы растительности на участке № 1 еще далеки до завершения. Пока 15-летний заповедный режим на этой территории привел к активному развитию корневищной растительности, усилению процессов мезофитизации из-за увеличения влагозадержания, к структурной и флористической перестройке этого сообщества и полной смене доминантного состава, активизации процессов закустаривания по балкам.

Участок № 2, расположенный у подножья склона на высоте 110 м над у. м., слабо всхолмленный с крутизной 5-10^0, был заложен на месте заброшенных огородов воинской части, которая была выведена с этой территории в начале 90-х годов. Это полностью вторичный по происхождению участок степной растительности.

Флористический состав данного фитоценоза в 2002 г. был обусловлен активным внедрением в разрушенное сообщество адвентивных и сорных видов, главенствовали однолетники. По классификации этапов демутационного процесса

данное сообщество находилось на стадии сложной, не замкнутой группировки с переходом от бурьянистой к длиннокорневищной стадии. Флористический состав был не постоянен, новые растения могли легко в него проникать, характерны скопления отдельных видов. Ярусы только намечались, но уже становилось заметным взаимное влияние растений друг на друга, внедрялись различные жизненные формы, поэтому с увеличением размеров учетной площади при оценке встречаемости видовая насыщенность на единицу площади существенно не возрастала (табл. 1). Здесь в 2002 г. было выявлено самое высокое флористическое богатство – 74 вида, которое снизилось спустя 10 лет до 53 видов преимущественно за счет формирования компонентов степных сообществ – ковылей, типчака и тонконога, и постепенно эта территория приобретает облик целинной степи.

На примере этого участка можно четко наблюдать четыре стадии восстановления степной растительности: бурьянистую, корневищных злаков, дерновинных злаков и вторичной целины [12]. Продолжительность этого процесса зависит от биотопических условий, режима увлажнения и богатства почвы. Здесь сформировалась мощная многолетняя подстилка, обладающая большой гигроскопичностью, способствующая в зимнее время накоплению снега и задерживающая высыхание почвы летом и прогревание её весной, сглаживая амплитуды колебаний температур на поверхности почвы в течение вегетационного периода. Обилие крупных, плохо разложившихся остатков подстилки свидетельствует о низком уровне увлажнения приземного слоя в летний и осенне-зимний период, поэтому однолетние виды становятся малоконкурентными по отношению к длиннокорневищным и плотнокустовым поликарпическим травам.

Общий расход почвенной влаги на этой территории низкий, что создает благоприятные условия для активизации формирования целинной степи. Эдификаторной синузией становится группа корневищных злаков, менее четко выражена группировка рыхлокустовых злаков. В 2002 г. была выявлена ass. *Agropyron pectinatum – Verbascum phoenicceum – Falcaria vulgaris*. Субдоминанты: *Eryngium campestre, Linum squamulosum, Xeranthemum annuum*. В 2012 г. на этом участке произошла полная смена доминантных видов и здесь сформировалась ass. *Achillea setacea – Bromopsis riparia – Galium verum*. Субдоминанты: *Linum austriacum, L. squamulosum, Dactylis glomerata, Euphorbia peplis*. Элементы мозаики участка № 2: *Achillea setacea, Phlomis pungens, Galium verum, Linum squamulosum, Dactylis glomerata, Euphorbia peplis*.

На данном участке с 2002 по 2012 гг. число элементов мозаики уменьшилось с 9 до 6, из однолетников сем. Poaceae можно выделить виды родов *Aegilops, Bromus., Hordeum, Taeniatherum*, из сем. Brassicaceae – виды родов *Alyssum, Diplotaxis, Draba, Erophila, Erysimum, Lepidium, Sisymbrium* и др. Следовательно, участок № 2 находится на переходной стадии развития от однолетних, еще обильно представленных видов к плотнокустовым поликарпическим травам. За последние 10 лет на этом участке отмечается значительная дисперсия в сложении сообществ, в нем идут активные перестройки особенно горизонтальной и синузиальной структуры растительного покрова. Активизирующиеся сукцессионные процессы существенно меняют режим освещенности и конкурентные отношения между

видами, что также приводит к снижению как видовой насыщенности, так и встречаемости видов.

Участок № 3 расположен на крутом (до 20-25^0) южном склоне горы Опук на высоте 140-150 м, почвы сильно смыты по профилю с выходами плотного известняка на поверхность, преобладает кальцефильная поликарпическая растительность, которая до учреждения заповедника не была нарушена из-за её малой доступности. Здесь выявлено наиболее низкое общее проективное покрытие (50-60%), которое спустя 10 лет возросло незначительно (до 60-65%). Видовая насыщенность за прошедшее десятилетие также практически не изменилась (табл. 1). На данной территории преобладают виды с низкой встречаемостью (1-20%), что характерно для степной растительности различных регионов [13–15]. Незначительное уменьшение флористического состава связано с выпадением ранневесенних однолетников, но значимость видов в сложении травостоя претерпела изменения. Если в 2002 г. на данном участке была развита ass. *Artemisia taurica – Stipa capillata – Hedysarum candidum*, субдоминанты: *Centaurea salonitana, Euphorbia petrophila, Marubium peregrinum*, то спустя 10 лет произошли смены в доминантном составе сообщества, которое можно охарактеризовать как ass. *Stipa capillata – Artemisia taurica – Phlomis pungens*. Субдоминанты: *Salvia nemorosa,. Euphorbia stepposa, Haplophyllum suaveolens, Marubium peregrinum*. На участке № 3 из-за крутизны склона и крайне незначительного слоя образующейся подстилки, которая быстро минерализуется и смывается, отсутствует мезофитизация. Здесь сформировался петрофитный вариант настоящей степи, претерпевший незначительные изменения в сложении в основном за счет активизации преимущественно клоновой и экотопической мозаики с учетом разнообразия микрорельефа, но по занимаемой площади эти микрогруппировки достаточно малы (от 0,7 до 2-3 м^2). Низкорослость (33,5-35,4 см) и разреженность травостоя свидетельствуют об остром дефиците влагообеспеченности.

Состав компонентов мозаичных пятен представлен следующими видами: *Phlomis pungens, Artemisia taurica, Medicago romanica, Salvia verticillata, Euphorbia glareosa, Galium verum, Stipa capillata*.

Пробный участок № 4 находится на северо-восточном склоне горы Опук с выраженным уклоном 5-10^0 на высоте 35 м над у. м. На данном участке с 2005 по 2010 гг. периодически происходили пожары. Участок расположен вблизи границы заповедника недалеко от морского побережья, огонь от палов сельскохозяйственных угодий при сильном ветре (в нарушении существующего законодательства, запрещающего подобную деятельность) перекидывается на заповедную территорию. Запас подстилки крайне незначителен, преобладают длиннокорневищные и корнеотпрысковые растения, быстро восстанавливающие свои позиции после пожара. Пожар обнажает почву, создает благоприятные условия для внедрения адвентивных растений, поэтому процессы мезофитизации здесь не выражены, главенствует ксерофитная растительность, адаптированная к избытку образующихся зольных элементов. Почвенный профиль здесь достаточно мощный (горизонт А до 27 см). На участке сформирована ass. *Festuca rupicola – Centaurea salonitana – Achillea setacea*. Состав видов, формирующих мозаичные пятна: *Achillea*

setacea, Anthemis ruthenica, Centaurea salonitana, C. solstitialis, Salvia nemorosa, Potentilla recta, Artemisia taurica, A. austriaca.

Участок № 5 находится в 500 м от участка № 4 на северо-восточном склоне горы Опук на высоте 60 м над у. м., вблизи границы заповедника, крутизна склона более высокая – 20-25^0. На этой территория также периодически возникают пожары, что привело к практически полному уничтожению подстилки, выпадению ряда многолетних растений, неустойчивых к огневому воздействию, обилию в составе травостоя однолетников. Здесь выявлена ass. *Achillea setacea – Stachys cretica + [Inula oculis-christi] – Festuca rupicola*. Вследствие интенсивного смыва почв по склону при уничтожении растительности в результате огневого воздействия число элементов мозаики на данном участке самое низкое Состав видов, формирующих мозаичные микрогруппировки: *Eryngium campestre, Inula oculis-christi, Stachys cretica, Achillea setacea, Salvia verticillata, Seseli tortuosum.*

По сравнению с другими участками фитоценозы на участках №№ 4 и5 имеют самый низкий флористический состав (49 и 47 видов соответственно), но видовая насыщенность здесь достаточно высокая за счет обилия однолетних и сорных видов, легко проникающих в разрушенные пожарами фитоценозы: на участке № 4 – 20,4 видов/м^2, на участке № 5 – 18,7 видов/м^2. Следует отметить, что число видов с низкой встречаемостью на этих участках значительно меньше (69,3-72%) и достаточно значима группа со средней встречаемостью (21-40%) – 18,4-21,3% от общего числа видов, что сближает данные участки с участком № 2 – вторичной степью. При огневом воздействии, прежде всего, выпадают стержнекорневые виды, у которых почки возобновления расположены на уровне почвы или в полностью сгорающей подстилке. Растения, способные к вегетативному размножению и имеющие углубленные в почве почки возобновления, после огневого воздействия отрастают, а обилие доступных зольных элементов при замедленном их вымывании с поверхности почвенного покрова из-за летнего дефицита осадков создает благоприятные условия для быстрого развития побегообразовательных процессов в этот же вегетационный сезон. Кроме того, разрушение экологических ниш обитания многих видов создает благоприятные условия для внедрения семян новых видов, особенно адвентивной флоры, поэтому в составе этого фитоценоза так высоко число однолетних видов, в том числе представителей сегетальной и рудеральной растительности. Дерновинные злаки оказываются более стойкими к воздействию огня и дольше сохраняют свою способность к возобновлению. Так, после летних пожаров отмирает лишь около 40% дернин типчака и 20% ковыля [16]. Но с другой стороны, пожары вызывают омоложение ценопопуляций ковылей и злаков и усиливают формирование пространственной неоднородности сложения растительного покрова. Следует отметить, что выявленное количество видов по участкам (13,7-20,4 видов/м^2) характерно для петрофитных степей на известковых обнажениях в предгорьях Крыма (17,5-18,7 видов/ м^2) [17]. Эти показатели также несколько выше данных по встречаемости для степных сообществ Карадагского природного заповедника и горного массива Эчки-Даг [18]. Следовательно, не только распашка и выпас домашних животных в прошлом, но и пожары существенно изменяют как взаимоотношения между растениями, так и

флористический состав фитоценозов в целом, поэтому говорить о стабильности сложения растительного покрова на пробных площадях Опукского природного заповедника даже в условиях 15-летнего заповедного режима пока рано.

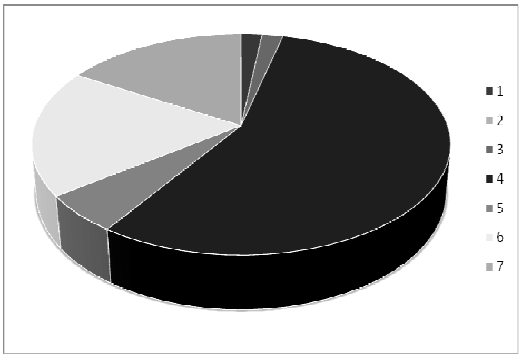
В 2012 г. наибольшее число элементов мозаики (10) зарегистрировано на участке № 1, что обусловлено большим разнообразием условий существования растений (перепад высот, фрагменты выходов известняка, различные условия водного режима, влияние выпаса до учреждения заповедника и пр.). На втором месте в этом ряду по числу элементов мозаики – участок № 4. Более высокий показатель элементов мозаики (8), по сравнению с остальными пробными площадями обусловлен как частым воздействием огня на растительность, так и самым мощным почвенным профилем, создающим при разнообразии микрорельефа оптимальные условия для реализации многообразия горизонтальной структуры адаптированным к этим условиям растениям.

Анализ эколого-морфологической структуры флоры заповедника имеет важнейшее значение для познания её развития, выявления ее экологического своеобразия и планирования природоохранных мероприятий. В результате проведенных исследований установлено, что общий спектр флоры заповедника [7] и флора пробных площадей практически аналогичны. Лидирующие позиции занимают представители семейств Poaceae, Asteraceae и Fabaceae., далее с небольшим отрывом следуют семейства Brassicaceae, Lamiaceae, Caryophyllaceae и Apiaceae.

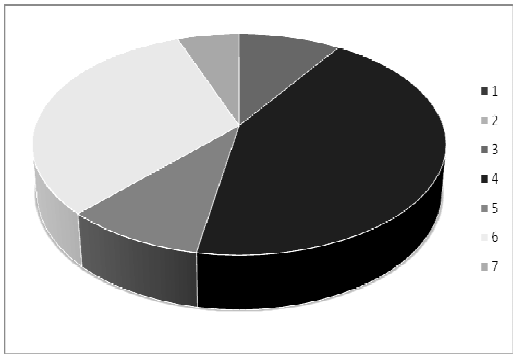
Исходя из анализа ареалогической структуры [7, 9, 19], можно заключить, что флора Опукского природного заповедника относится к средиземноморскому типу. Наиболее крупную группу во флоре пробных площадей формируют виды Переходного европейско-средиземноморского и Переходного средиземноморско-евроазиатского степного ареалов (61 вид). Самое большое их количество произрастает на участке № 3. Напротив, на участках №№ 2, 4 и 5 нарушенные экотопы заселены, в значительной мере, видами с ареалом голарктического типа из голарктической, палеарктической, западно-палеарктической и европейской групп.

Анализ структуры флоры пробных площадей по основной биоморфе (рис. 1) свидетельствует о ведущей роли в растительном покрове Опукского природного заповедника поликарпических трав – 41,4% [7]. На всех пробных площадях преобладающей биоморфой также являются поликарпические травы (41,4-71,5%), но более всего их на участках №№ 4 и 5, т.к. при огневом воздействии в первую очередь выпадают однолетники. На участках №№ 1 и 2 высока доля (35,1-37,8%) озимых и яровых однолетников, что характерно и для всего заповедника (36,9%). Данные виды (*Alyssum desertorum, Camelina microcarpa, Crepis micrantha, Xeranthemum annuum* и др.) формируют фитоценозы, в которых идут активные демутационные процессы. На остальных площадях в составе растительности их доля уменьшается (12,2-18,3%). На пробных площадях №№ 3 и 5, как и во флоре заповедника в целом, более существенную роль играют монокарпики (26,5-17,0%): *Rumia crithmifolia, Jurinea sordida, Tragopogon dubius, Melilotus officinalis, Althaea hirsuta, Verbascum lychnitis* и др. Численность полукустарничков в составе растительности всего заповедника составляет 7,5%, тогда как во флоре Крыма их количество меньше – 5,5% [9]. Данная группа наиболее хорошо приспособлена к

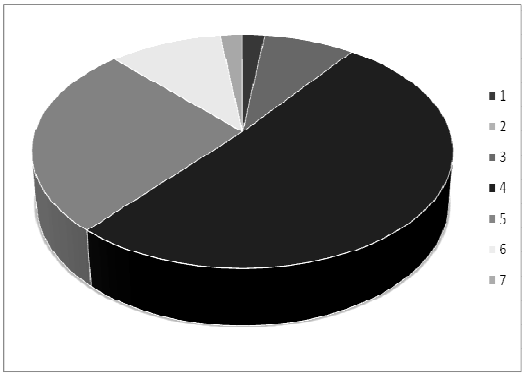
резкой смене климатических условий и глинистым почвам Опукского природного заповедника. На пробных площадях полукустарничики представлены пятью видами: *Artemisia taurica, Galium praepilosa, Teucrium chamaedrys, T. polium, Thymus callieri*. В остальные биоморфологические группы входит незначительное количество видов.



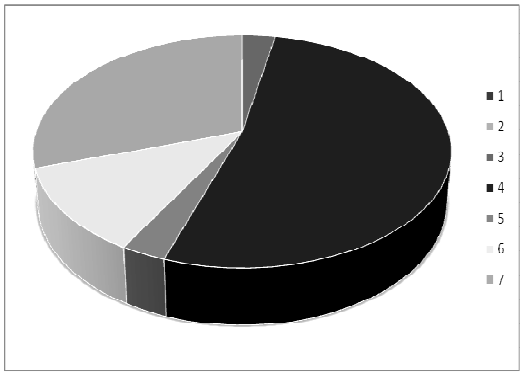
Участок № 1



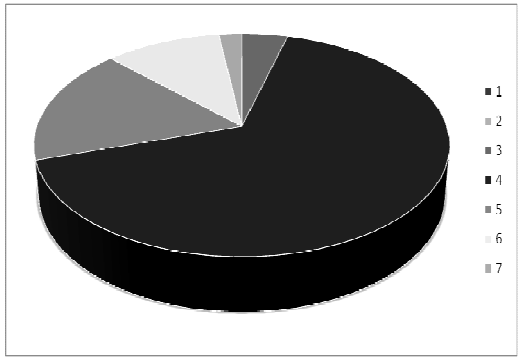
Участок № 2



Участок № 3



Участок № 4



Участок № 5

Рис. 1. Состав флоры пробных площадей Опукского природного заповедника по типу основной жизненной формы: 1 – кустарнички, 2 – полукустарники, 3 –

полукустарнички, 4 – поликарпические травы, 5 – монокарпики, 6 – озимые однолетники, 7 – яровые однолетники.

Характеристика биоморфологических структур растений должна учитывать специфику надземных и подземных органов в их единстве и взаимообусловленности, в неразрывной связи с процессами онтогенеза, поскольку корневая система и подземные побеговые органы образуют единую биоморфологическую структуру, обеспечивающую жизнедеятельность видов. Классификация видов, приведенная в данной работе, основана на эволюционно-генетическом подходе к биоморфологическим структурах подземных органов [13], виды стержнекистекорневого и кистекорневого рядов объединены в одну группу.

На территории заповедника [7] и во всех изученных ассоциациях преобладает группа растений со стержневыми корневыми системами (59,2-63,8%) (табл. 2), самые высокие показатели (75,5%) отмечены на участке № 2 – вторичной степи. Это существенно отличает сообщества Опукского природного заповедника от нагорной луговой степи яйлы, где ведущими в составе растительности являются растения кистекорневого ряда – 68% [20]. Число короткокорневых и среднекорневых растений близко, но значительно больше растений со стержневой системой глубокого залегания, что является закономерным, поскольку острый дефицит влаги на протяжении вегетационного периода, а также глинистый тип почвы с быстрым иссушением верхнего горизонта способствуют отбору видов с глубококорневой системой (42,8-53,7%), особенно много таких растений выявлено на участке № 3 (54,7%).

Таблица 2

Состав биоморф пробных площадей Опукского природного заповедника (ОПЗ) по типу корневой системы и глубине её залегания

Биоморфа	Флора ОПЗ		Участки									
			№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5	
	кол-во	%	кол-во	%	кол-во	%	кол-во	%	кол-во	%	кол-во	%
Стержнекорневые	339	75,0	33	61,1	40	75,5	29	59,2	30	61,2	30	63,8
Кистекорневые	113	25,0	21	38,9	13	24,5	20	40,8	19	38,8	17	36,2
Итого	**452**	**100**	**54**	**100**	**53**	**100**	**49**	**100**	**49**	**100**	**47**	**100**
Короткокорневые	142	27,4	17	31,5	13	24,5	14	28,6	16	32,7	16	34,1
Среднекорневые	123	27,2	13	24,1	11	20,8	13	26,5	12	24,5	7	14,8
Глубококорневые	205	45,4	24	44,4	29	54,7	22	44,9	21	42,8	24	51.1
Итого	**452**	**100**	**54**	**100**	**53**	**100**	**49**	**100**	**49**	**100**	**47**	**100**

По этим параметрам изучаемые сообщества существенно отличаются от степей иных территорий. Так, на яйле преобладают в основном короткокорневые виды, [21], в предгорной зоне Крыма – среднекорневые (36,1-43,2%) [18].

При характеристике надземных органов применительно к задачам познания структуры фитоценозов, используются наиболее существенные, четко выраженные признаки, допускающие возможность сравнения растений, принадлежащих к различным экологическим группам и жизненным формам. Распределение биоморф флоры пробных площадей по группам в зависимости от структуры надземных побегов близко к распределению их по всему заповеднику. Главенствующую роль на всех участках занимают полурозеточные растения (59,3-61,2%) (рис. 2).

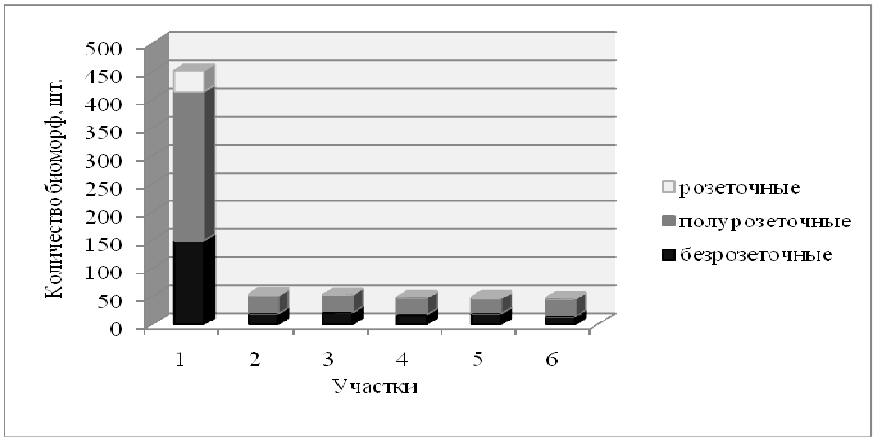


Рис. 2. Состав биоморф пробных площадей Опукского природного заповедника по структуре надземных побегов.

Минимальное количество полурозеточных видов (55,1%) выявлено на участке № 4, больше всего их на участке № 5 (66%). Возможно, в этом проявляется адаптационная способность видов к пирогенному фактору, а также отражается влияние орографических условий произрастания: большая крутизна склона, меньшие запасы почвенного профиля, более сильное иссушение верхнего почвенного горизонта и очень быстрая потеря зольных элементов, которые накапливаются на участке № 4, но не задерживаются на участке № 5. Наименьшее количество безрозеточных видов (34,7-39,6%) произрастает на участке № 5 (29,8%). Розеточные растения на всех участках встречаются в ограниченном количестве. Это соотношение сохраняется во всех изученных ассоциациях, но на участке № 2 (вторичная степь) безрозеточных видов достаточно много (39,6%). Следует отметить, что в настоящих степях Украины и России [14, 22,23] ведущая группа – безрозеточные растения, а полурозеточные занимают второе место.

В фенoритмотипической структуре флоры на территории заповедника практически одинаковые позиции занимают эфемероиды (160 видов) и летне-зимнезеленые растения (159 видов) [7]. Эти же группы растений преобладают на

пробных площадях, но больше всего их на пирофитных участках, где также достаточно высок процент летне-зимнезеленых растений (36,2-42,9%) (рис. 3).

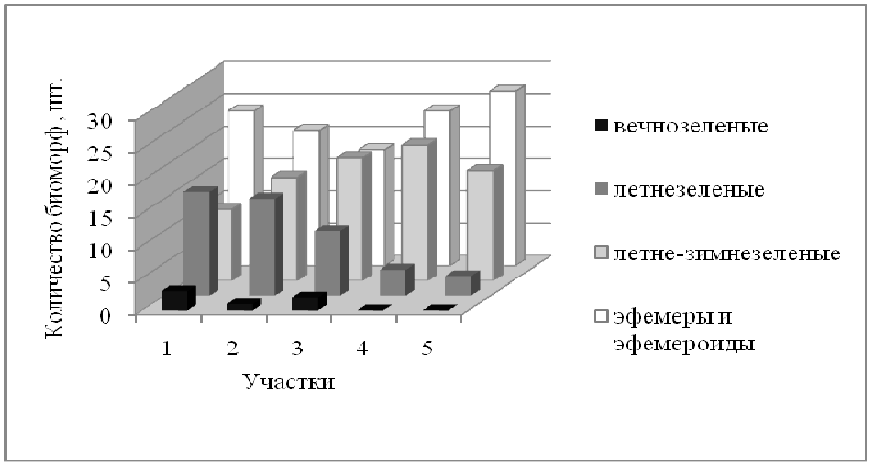


Рис. 3. Состав биоморф пробных площадей Опукского природного заповедника по типам вегетации.

Соотношение биоморф отражает особенности водного режима заповедника – незначительное среднегодовое количество осадков (менее 300 мм), приуроченных преимущественно к осенне-зимнему периоду, а также продолжительный ксерический вегетационный период с мягкой зимой (длительные отрицательные температуры по многолетним данным бывают 1-2 раза в 3-5 лет) [1].

Следует отметить, что эфемеры и эфемероиды в сумме составляют для флоры Крыма в целом значительно меньшую величину (20,8%) [9], чем на исследуемых участках Опукского природного заповедника. Среди весенних эфемероидов значительны ценопопуляции таких видов, как *Tulipa schrenkii, T. biflora, Allium albiflorum, Alyssum hirsutum, Ornithogalum ponticum, Muscari neglectum* и др., произрастающих на участках №№ 1, 4 и 5. Зимне-отрастающие эфемероиды представлены на пробной площади № 2, это *Bellevaria lipskyi, Scilla autumnalis*. Особенностью растительности этой территории является низкая численность вечнозеленых видов. Всего в заповеднике их насчитывается 9 [7]. На пробных площадях из вечнозеленых растений наибольшее распространение имеют *Ephedra distachi, Euphorbia petrophila, Carex melanostachya* и др.

Таким образом, комплексные исследования горизонтального сложения растительности на опытных участках позволили выявить основные структурные характеристики различных фитоценозов Опукского природного заповедника.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На развитие степных растительных сообществ Опукского природного заповедника существенное влияние оказывают температура воздуха,

циркулирующая влага и антропогенное воздействие. Выявленная пространственно-временная изменчивость степных фитоценозов за последние 10 лет проявляется в смене видового состава сообществ, в его синузиальной структуре и пространственной неоднородности растительности

2. Наиболее крупную группу во флоре пробных площадей формируют виды Переходного европейско-средиземноморского и Переходного средиземноморско-евроазиатского степного ареалов (61 вид), причем самое большое их количество произрастает на участке № 3. Нарушенные экотопы на участках № № 2, 4 и 5 заселены, в значительной мере, видами с ареалом голарктического типа из голарктической, палеарктической, западно-палеарктической и европейской групп.
3. На всех пробных площадях преобладающей биоморфой являются поликарпические травы (41,4-71,5%), больше всего их на участках №№ 4 и 5, т.к. при огневом воздействии в первую очередь выпадают однолетники. На участках №№ 1 и 2 высока доля озимых и яровых однолетников, формирующих фитоценозы, в которых идут активные демутационные процессы.
4. Во всех изученных ассоциациях преобладает группа растений со стержневыми корневыми системами (59,2-63,8%) больше всего их (75,5%) на участке № 2 – вторичной степи, что существенно отличает сообщества Опукского природного заповедника от других территорий.
5. На всех исследованных участках преобладают полурозеточные растения (59,3-61,2%). Минимальное число полурозеточных видов на (55,1%) выявлено на участке № 4, больше всего их (66%) на участке № 5, что отражает адаптационную способность видов к пирофитному фактору.
6. В феноритмотипической структуре растений практически одинаковые позиции занимают эфемероиды и летне-зимнезеленые виды растений. Эти группы растений преобладают на всех пробных площадях, но больше всего их на пирофитных участках, где также достаточно высок процент летне-зимнезеленых растений (36,2-42,9%), что отражает особенности водного режима заповедника.
7. Выявленные изменения в структуре и биоморфологических особенностях растительных сообществ в сравнительном аспекте позволяют прогнозировать происходящие в заповедных фитоценозах изменения и могут служить основой для их многолетнего мониторинга.

Список литературы

1. Ведь И.П. Мезо- и микроклиматическое разнообразие Крыма / И.П. Ведь // Вопросы развития Крыма. – Симферополь : Сонат, 1999. – Вып.11. – С.10-12.
2. Драган Н.А. Почвы Крыма / Н.А.Драган. – Симферополь: СГУ, 1989. – С.12-43.
3. Новосад В.В. Флора Керченско-Таманского региона: структурно-сравнительный анализ / В.В. Новосад. – К. : Наукова думка, 1992. – 276.
4. Исиков В.П. Опукский природный заповедник / В.П. Исиков // Тр. Никит бот сада. – 2001. – Т.120. – С. 13-27.
5. Котова И.Н. Флора и растительность Керченского полуострова / И.Н.Котова // Тр. Никит бот. сада. – 1961. – Т. 35. – С.64-168.

6. Корженевский В.В. Инвентаризация флоры Опукского природного заповедника / В.В. Корженевский, С.Е. Садогурский, Т.В. Белич [и др.] // Материалы II научной конференции «Заповедники Крыма. Биоразнообразие на приоритетных территориях : 5 лет после Гурзуфа» (25-26 апреля 2002 г. – Симферополь : Доля, 2002. – С. 115-118.
7. Корженевский В.В. Анализ флоры высших сосудистых растений Опукского природного заповедника. Биоразнообразие природных заповедников Керченского полуострова / В.В.Корженевский, Л.Э. Рыфф // Тр. Никит. бот. сада. – 2006. – Т.126. – С. 51-73.
8. Злобин Ю.А. Принципы и методы изучения ценотических популяций растений / Ю.А. Злобин. – Казань: Изд. Казанского гос. ун-та, 1989. – 143 с.
9. Голубев В.Н. Биологическая флора Крыма / 2-е изд. / В.Н .Голубев. – Ялта : ГНБС, 1996. – 126 с.
10. Mosyakin S.L. Vascular Plants of Ukraine: a nomenclatural checklist / S.L. Mosyakin, M.M. Fedoronchuk. – Kiev : Kholodny Institute of Botany, 1999. – 345 p.
11. Ена А.В. Природная флора Крымского полуострова / А.В. Ена // Симферополь : Н.Оріанда, 2012. – 232 с.
12. Работнов Т.А. Луговедение / Т.А.Работнов. – М. : МГУ, 1984. – С.326-347.
13. Голубев В.Н. Эколого-биологические особенности травянистых растений и растительных сообществ лесостепи / В.Н. Голубев. – М. : Наука, 1965. – С.128-176.
14. Марков М.В. Популяционная биология розеточных и полурозеточных многолетних растений / М.В. Марков. – Казань: Изд. Казанского гос. ун-та, 1990. – 187 с.
15. Миркин Б.М. Современная наука о растительности / Б.М. Миркин, Л.Г. Наумова, А.И. Соломещ. – М. : Логос, 2002. – С.114-144.
16. Семенова-Тян-Шанская А.М. Накопление и роль подстилки в травяных сообществах / А.М. Семенова-Тян-Шанская. – Л .: Наука, 1977. – С. 48-80.
17. Голубев В.Н. Біоморфологічне вивчення рослин степових та лісових угрупувань Кримських передгір□їв / В.Н. Голубев, В.Г. Кобечинська // Укр . бот журн. – 1976. – Т.33, № 3. – С.30-38.
18. Кобечинская В.Г. Особенности корневых систем растений луговой степи предгорного Крыма / В.Г. Кобечинская // Материалы VI конф. молодых ученых-ботаников Украины. – К. : Наукова думка, 1979. – С.20-21.
19. Толмачев А.И. Введение в географию растений / А.И.Толмачев. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1974. – 244 с.
20. Голубев В.Н. Сравнительная биоморфологическая характеристика луговой степи в разных географических условиях / В.Н. Голубев // Бюлл. ГНБС. – Вып. 1(15). –1971. – С. 45-49.
21. Шалыт И.С. О структуре и биомассе некоторых полукустарничковых ассоциаций крымской яйлы / И.С. Шалыт, Л.Ф. Животенко // Бюлл. МОИП, отд. биол. – 1968. – Вып.6. – С.19-30.
22. Васильева Л.П. Ритм годичного развития, побегообразование и жизненные формы растений причерноморских степей / Л.П. Васильева. – Автор. канд дис. – М., 1971. – 21 с.
23. Зиман С.Н. Жизненные формы и биология степных растений Донбасса / С.Н. Зиман. – К. : Наукова думка, 1976. –- С. 45-126.

Кобечинська В.Г., Отуріна І.П., Котолуп М.В., Сідякін А.І. Просторово-часова мінливість структури степових співтовариства Опукського природного заповідника / В.Г. Кобечинська, І.П. Отуріна, М.В. Котолуп, С.І. Сідякін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 84-99.

Досліджено демутаціонно-деструкційні процеси і просторово-часова структура складання степових фітоценозів в Опукському природному заповіднику. Вивчено біоморфологічні особливості рослин, що формують ці товариства. Встановлено, що переважною біоморфою в досліджених фіоценозах є полікарпічні напіврозеткові трав'янисті рослини з стрижневими кореневими системами, зокрема, ефемероїди та літньо-зимовозелені види.

Ключові слова: степові фітоценози, Опукський природний заповідник, видова насиченість, мозаїчність, життєві форми, біоморфологічні ознаки.

SPATIO-TEMPORAL VARIABILITY OF THE STRUCTURE OF STEPPE COMMUNITIES IN OPUK NATURE RESERVE

Kobechinskaya V.G., Oturina I.P., Kotolup M.V., Sidyakin A.I.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: valecohome@mail.ru

Demutationally-destruktion processes and spatio-temporal structure folding steppe phytocenosis in Opuk Nature Reserve were investigated. Biomorphological characteristics of plants forming these communities was studied. It was revealed the development of the steppe reserved plant communities are significantly affected by temperature, humidity and circulating human impact. Identification of spatial and temporal variability of the steppe phytocenosis over the past 10 years shows the change in the species composition of the communities in spatial heterogeneity of vegetation. Species of the Transitional Euro-Mediterranean and Transitional Mediterranean-Eurasian steppe areas form the largest groups. Disturbed ecotopes populated by species with area of Holarctic type from the Holarctic, Palaearctic, the Western Palearctic and European groups. It was found that predominant biomorphs in the different phytocenosis are polycarpic halfrosette herbaceous plants with taproot systems, in particular, ephemeroides and summer-wintergreen species. In sites where there are many winter and spring annuals, phytocenosis are formed, in which demutation process are actively. The detected changes in the structure and biomorphological features of plant communities in a comparative aspect can be predictive of occurring changes in the reserved phytocenosis and can serve as the basis for their long-term monitoring.

Keywords: steppe phytocenosis, Opuk Nature Reserve, species richness, mosaicism, life forms, biomorphological features.

References

1. Ved I.P. Mezo- and microclimatic diversity of Crimea, *Issues of development of the Crimea*, **11**, 10-12 (1999).
2. Isikov V.P. Opuk Nature Reserve, *Proc. Nikita Bot. Garden,* **120,** 13-27 (2001).
3. Kotova I.N. The flora and vegetation of the Kerch Peninsula, *Proc. Nikita Bot. Garden,* **35**, 64-168, (1961).
4. Korzhenevsky V.V., Ryff L.E. Analysis of the flora of vascular plants Opuk Natural Reserve. Biodiversity of the natural reserves of the Kerch Peninsula, *Proc. Nikita Bot. Garden*, **126**, 51-73 (2006).
5. Golubev V.N. Biological flora of the Crimea, 126 p. (SNBG, 1996).
6. Mosyakin S.L. Fedoronchuk M.M. Vascular plants of Ukraine: a nomenclatural checklist, 345 p. (Kholodny Institute of Botany, 1999).
7. Ena A. The natural flora of the Crimean Peninsula, Simferopol 232 p. (N.Orianda, 2012).
8. Golubev V.N. Ecological and biological features of herbaceous plants and plant communities of forest-steppe, 128-176 (Nauka, 1965).
9. Golubev V.N., Kobechinskaya V.G. Biomorfological study of plants of steppe and forest communities of the Crimean foothill, *Ukr. Bot. Journal*, **33**, 30-38 (1976).
10. Mirkin B.M., Naumov L.G., Solomeshch A.I. The modern science of vegetation, 114-144 (Logos, 2002).

Поступила в редакцию 18.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 100-106.

УДК 615.838.7:612.176

РАЗВИТИЕ АДАПТАЦИОННОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ПЕЛОИДОТЕРАПИИ

Костюк А.С., Волковая С.А., Туманянц К.Н.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: alexkostyuk@mail.ru

Установлено, что при грязелечении у больных с переломами позвоночника с повреждением спинного мозга наблюдается развитие неспецифических адаптационных реакций организма. В ходе 20 сеансов пелоидотерапии происходит перераспределение их типов с возрастанием доли спокойной и повышенной активации. Показано, что истинное повышение резистентности больных отмечается после 10 сеансов грязелечения.
Ключевые слова: пелоидотерапия (грязелечение), неспецифические адаптационные реакции организма, лейкоцитарная формула.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что при действии на организм разнообразных факторов развивается комплекс специфических и неспецифических реакций. Это положение должно лежать в основе представлений о механизмах действия различных курортных факторов.

На основе единства специфических и неспецифических закономерностей действия каждого фактора, применяемого для санаторно-курортного лечения, могут быть сформулированы общие принципы их применения в лечебных и профилактических целях. Это относится и к такому виду курортного лечения как грязелечение, широко применяемого в санатории имени Н.Н. Бурденко (г. Саки).

Известно, что пелоидотерапия (грязелечение) вызывает выраженное противовоспалительное действие. Вызывая гиперемию тканей, улучшение трофики, кровоснабжения, грязевые аппликации способствуют прекращению воспалительного процесса, значительному улучшению функционального состояния тканей, органа. Неслучайно этот вид воздействия применяется при разнообразных заболеваниях (болезни костно-мышечной системы, сердечно-сосудистой, дыхательной, пищеварительной систем, органов репродуктивной системы и т.д.). Диапазон лечебного влияния пелоидотерапии существенно превосходит большинство современных лекарственных средств. Особое внимание специалистов привлекает использование грязевых аппликаций для лечения повреждений спинного мозга. Показано, что фокальное воздействие на патологический очаг в ходе грязевой терапии активизирует и системные саногенетические механизмы саморегуляции [1-3].

Однако механизмы таких влияний остаются не исследованными. В частности, совершенно не изученными остаются неспецифические адаптационные реакции, развивающиеся при этом методе воздействия, протекающие на уровне организма в

целом. Между тем, изучение их динамики, закономерностей развития может способствовать не только более полному пониманию механизмов их саногенного действия, но и способствовать разработке более эффективных способов применения грязелечения на курорте.

В связи с изложением целью исследования явилось изучение неспецифических адаптационных реакций у больных с переломами позвоночника с повреждением спинного мозга в процессе грязелечения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принимали участие 10 женщин и 10 мужчин в возрасте от 25 до 45 лет, которые прибывали в санаторий имени Н.Н. Бурденко (г. Саки) с июля по август 2012 г.: из них восемь мужчин и семь женщин с компрессионными переломами Th-4-Th-5, Th-12 позвонков с повреждением спинного мозга, двое мужчин и одна женщина с переломом С-5, С-6 позвонка с повреждением спинного мозга, две женщины с переломом Th-12 и L-1 позвонков.

В лечении больных с последствиями травм позвоночника и спинного мозга укоренилась практика применения грязей методом аппликаций, которые накладываются на область очага повреждения или на часть тела, расположенную дистальнее уровня травмы. В ряде случаев эти аппликации сочетаются между собой, что обеспечивает дополнительное раздражение периферических нервных образований, усиливает афферентную импульсацию, способствует вовлечению в активное кровообращение большей зоны сосудистого коллектора.

При назначении грязи использовали процедурную номенклатуру М.Н. Сыроечковской (1965) "брюки", "куртка", "полукуртка", "воротник", грязевые обвертывания. Применялась или абсолютная форма проведения процедур, например, только "брюки" или сочетание "брюки" и "куртка", или чередование формы "брюки" через процедуру с "курткой".

В настоящем исследовании применялись аппликации сульфидных иловых грязей с нагревом таковых от 38°С до 40°С, продолжительностью 15-20 минут с частотой три процедуры в неделю с отпуском их через день. Курс лечения составлял 20 процедур.

Интегральными показателями, адекватно характеризующими тип неспецифических адаптационных реакций организма (НАРО) (реакции активации, (спокойной и повышенной), тренировки, стресса), являются процентное содержание лимфоцитов (л) и сегментоядерных нейтрофилов (нс) периферической крови, а также их соотношение [4].

Для определения соотношения л/нс подсчитывали лейкоцитарную формулу.

Забор крови проводили в 8 часов утра после 1-го, 3-го, 10-го и 20-го сеансов грязелечения. Условия взятия материала во всех исследованиях были стандартизированы. Окраску мазков проводили по Романовскому. Лейкоцитарная формула определялась на 100 клеток путем зигзагообразного передвижения мазка от краев к середине.

Обработку и анализ экспериментальных данных проводили посредством стандартных методов вариационной статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применение грязелечения у больных с последствиями травм позвоночника и спинного мозга приводило к возрастанию объема движений, мышечной силы в поврежденных конечностях, что совпадает с данными многолетних наблюдений. Как показали проведенные исследования, грязелечение вызывает и развитие неспецифических адаптационных реакций, сопровождающихся повышением резистетности организма, о чем свидетельствует изменение лейкоцитарной формулы.

Определение коэффициента л/нс после первого сеанса грязелечения показало, что у мужчин он колебался в пределах от 0,3 до 0,5 при среднем значении 0,45±0,05 (рис. 1, А); у женщин этот показатель составил 0,37±0,03 (рис. 1, Б). Согласно Л.Х. Гаркави и др. (1998) такие значения коэффициента л/нс свидетельствует о развитии у обследованных больных неспецифической адаптационной реакции тренировки. Показано, что развитие такой адаптационной реакции сопровождается возрастанием противовоспалительного потенциала организма, повышением резистентности за счет развития процессов торможения в ЦНС.

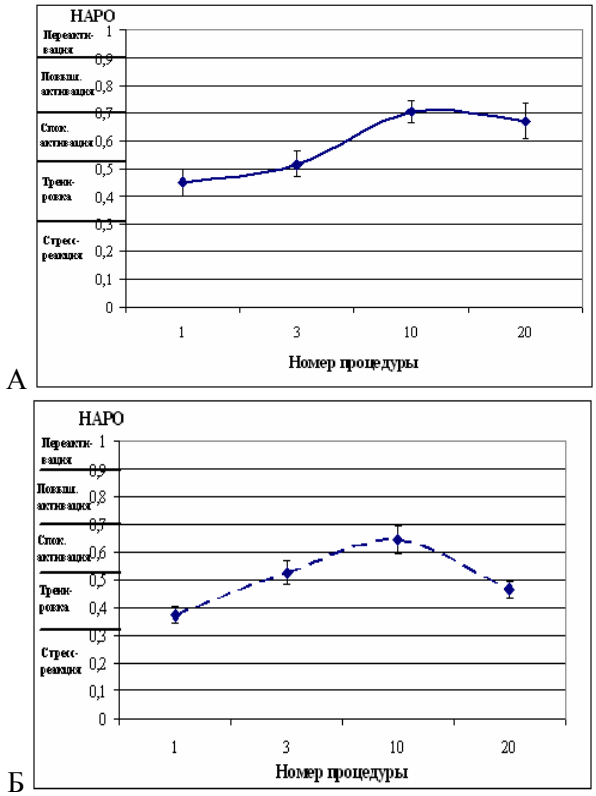


Рис. 1. Динамика НАРО у мужчин (А) и женщин (Б) в процессе грязелечения.

Увеличение числа грязевых процедур до трех сеансов приводило к возрастанию коэффициента л/нс (рис. 1), однако степень его возрастания у различных больных

была выражена не одинаково. Почти у 40% пациентов его значения еще находились в зоне реакции тренировки (0,38-0,49), тогда как у подавляющего числа обследованных коэффициент л/нс превышал значения 0,54, что свидетельствовало о развитии у них реакции спокойной активации (рис. 2).

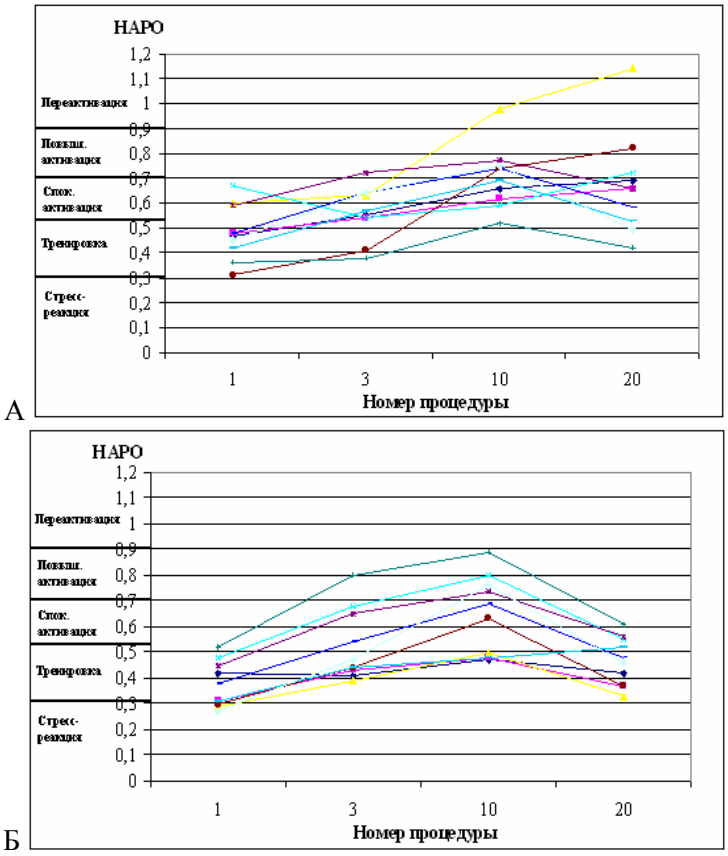


Рис. 2. Вариации неспецифических адаптационных реакций организма (НАРО) у обследованных мужчин (А) и женщин (Б) в процессе пелоидотерапии.

Согласно результатам проведенного исследования, после 10 сеанса грязелечения лейкоцитарный показатель максимально возрастал, при этом его среднее значение у женщин составило 0,64±0,05 (рис. 1, Б), у мужчин – 0,71±0,04 (рис. 1, А), что свидетельствовало о развитии реакций спокойной и повышенной активации соответственно.

Реакции спокойной и, особенно, повышенной активации носят антистрессорный характер и характеризуются высокой функциональной активностью тимико-лимфатической системы и клеточного иммунитета, эндокринных желез и ЦНС, особенно при повышенной активации [4, 5]. Можно говорить о том, что функциональное состояние организма при развитии этой НАРО характеризуется сбалансированностью энергетических процессов и высокими

скоростями метаболизма энергоотдающих субстратов. При реакции повышенной активации более выражено увеличение активности органов тимико-лимфатической системы, клеточного иммунитета, секреции гормонов щитовидной железы, половых желез, тропных гормонов гипофиза.

При развитии НАРО этого типа происходит истинное повышение активной резистентности организма: не за счет развития торможения и снижения чувствительности, а за счет истинного подъема активности защитных подсистем организма.

Анализ результатов проведенного эксперимента показал, что среднее значение коэффициента л/нс у мужчин после 20-дневного курса грязелечения снизилось относительно 10 суток наблюдения и составило 0,68±0,06 (рис. 1, А), что, согласно критериям определения адаптационных реакций, указывает на развитие реакции спокойной активации.

У женщин после 20 сеанса пелоидотерапии уровень неспецифической резистентности также несколько падает: реакция тренировки зарегистрирована в 60% случаев, когда лейкоцитарный показатель изменялся в пределах от 0,33 до 0,48; в 40% выраженность изменений НАРО у женщин в процессе грязелечения не выходила за пределы зоны реакции спокойной активации (0,52-0,61) (рис. 2, Б), среднее значение коэффициента л/нс составило 0,47±0,03, что в целом характеризовало развитие реакции тренировки (рис. 1, Б).

Кроме того, следует отметить различия в динамике НАРО у мужчин и женщин. Так, более значительное повышение коэффициента л/нс отмечено у мужчин, чем у женщин на 10 сутки грязелечения, а также снижение исследуемого показателя после 20 процедуры от повышенной активации к спокойной у мужчин и от спокойной активации до тренировки у женщин.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что при грязелечении развиваются НАРО, характеризующиеся вовлечением не только местных, но и системных защитных механизмов организма в увеличение неспецифической резистентности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При пелоидотерапии у больных с переломами позвоночника с повреждением спинного мозга развиваются неспецифические адаптационные реакции, которые характеризуются повышением неспецифической резистентности организма.
2. В процессе грязелечения наблюдается периодическая закономерность в развитии неспецифических адаптационных реакций: реакция тренировки сменяется развитием реакций спокойной и далее повышенной активации.
3. Оптимальное повышение активных защитных механизмов неспецифической резистентности развивается после 10 сеансов грязелечения.
4. Увеличение сеансов пелоидотерапии до 20 ведет к снижению эффективности адаптационных реакций, о чем свидетельствует смена неспецифических адаптационных реакций организма с повышенной активации (после 10 процедур) на реакцию спокойной активации.

Список литературы

1. Холопов А.П. Исцеляющая грязь / А.П. Холопов, В.Н. Аванесов, В.В. Плохов. – Краснодар : Сев. Кавказ, 1998. – 306 с.
2. Золотарева Т.А. Оценка биологического действия пелоидов разных типов и месторождений в эксперименте / Т.А. Золотарева, Е.С. Павлова, Б.А. Насибуллин, А.С. Ручкина // Медицинская реабилитация. Курортология и физиотерапия. – 2006. – №3. – С. 29–32.
3. Биофармацевтическое и фармакологическое изучение образцов рапы Куяльницкого лимана / А.А. Коберник, И.А. Кравченко, В.Б. Ларионов [и др.] // Актуал. питання фармац. і мед. науки та практики. – 2011. – Вип. 24, №2. – С. 70–73.
4. Гаркави Л.Х. Антистрессорные реакции и активационная терапия / Л.Х. Гаркави, Е.Б. Квакина, Т.С. Кузьменко. – М. : Имедис, 1998. – 565 с.
5. Гаркави Л.Х. Принципы и методы оздоровления с позиции теории неспецифических адаптационных реакций организма / Л.Х. Гаркави, Е.Б. Квакина // Валеология. – 1996. – №3-4. – С. 5–9.

Костюк О.С. Розвиток адаптаційних реакцій при пелоїдотерапії / О.С. Костюк, С.А. Волковая, К.М. Туманянц // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 100-106.
Встановлено, що при грязелікуванні у хворих з переломами хребта з пошкодженням спинного мозку спостерігається розвиток неспецифічних адаптаційних реакцій організму. У ході 20 сеансів пелоїдотерапії відбувається перерозподіл їх типів зі зростанням частки спокійної та підвищеної активації. Показано, що справжнє підвищення резистентності хворих відзначається після 10 сеансів грязелікування.
Ключові слова: пелоїдотерапія (грязелікування), неспецифічні адаптаційні реакції організму, лейкоцитарна формула.

DEVELOPMENT OF ADAPTIVE REACTIONS UNDER PELOIDOTHERAPY

Kostyuk A.S., Volkovaya S.A., Tumanyants K.N.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine
E-mail: alexkostyuk@mail.ru

The results of the study were shown, that peloidotherapy indicated the development of nonspecific adaptive reactions that increase resistance of the organism in patients with fractures of the spine with spinal cord. The research was conducted at the sanatorium N.N. Burdenko (Saki). Studies were indicate a high efficiency of sulphide silt mud in their application to the lesion area or on the part of the body, located distal to the level of the injury. According to the results of the study, in the course of 20 sessions of mud cure there were redistribution types of nonspecific adaptive reactions: from training to increased activation.

The reaction of calm activation was fixed in patients after three sessions of mud baths. The reaction of increased activation was developed after 10 sessions of mud cure, which characterized by an optimal increase of active protective mechanisms of nonspecific resistance. An increased mud treatments session to 20 caused decreased the percentage of lymphocytes to segmented neutrophils. This was evidence of change of nonspecific adaptive reactions from increased activation to calm activation at men and from calm activation to training at women.

Thus, the adaptation reactions were characterized by the involvement of not only local but also systemic protective mechanisms of the organism, which were developed under mud therapy. This is reflected in the favorable impact of mud therapy on patients with fractures of the spine with spinal cord.

Keywords: peloidotherapy (mud therapy), nonspecific adaptive reactions, leukocytic formula.

References

1. Kholopov A.P., Avanesov V.N., Plokhov V.V., *Istselyayushchaya gryaz'* (Krasnodar, Sev. Kavkaz, 1998).
2. Zolotareva T.A., Pavlova Ye.S., Nasibullin B.A., Ruchkina A.S., Otsenka biologicheskogo deystviya peloidov raznykh tipov i mestorozhdeniy v eksperimente, *Meditsinskaya reabilitatsiya. Kurortologiya i fizioterapiya*, **3**, 29 (2006).
3. Kobernik A.A., Kravchenko I.A., Larionov V.B., Ovcharenko N.V., Aleksandrova A.I., Pykhteyeva Ye.G., Bol'shoy D.V., Biofarmatsevticheskoye i farmakologicheskoye izucheniye obraztsov rapy Kuyal'nitskogo limana, *Aktual. pitannya farmats. í med. nauki ta praktiki*, **24** (2), 70 (2011).
4. Garkavi L.Kh., Kvakina Ye.B., Kuz'menko T.S., *Antistressornyye reaktsii i aktivatsionnaya terapiya* (Moskva, Imedis, 1998).
5. Garkavi L.Kh., Kvakina Ye.B., Printsipy i metody ozdorovleniya s pozitsii teorii nespetsificheskikh adaptatsionnykh reaktsiy organizma, Valeologiya, **3-4**, 5 (1996).

Поступила в редакцию 18.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 107-126.

УДК 631.4:634.9

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ВАРЬИРОВАНИЕ ЭКОМОРФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЧВЕННОЙ МЕЗОФАУНЫ УРБАЗЕМА

Кунах О.Н. [1]***, Жуков А.В.*** [2]***, Балюк Ю.А.*** [1]

[1]***Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепропетровск, Украина***
[2]***Днепропетровский государственный аграрный университет, Днепропетровск, Украина***
E-mail: Zhukov_dnepr@rambler.ru

В работе приведены результаты изучения пространственного варьирования экоморфической структуры почвенной мезофауны урбазема методами OMI- и RQL-анализа. Показано, что биогеоценотическая обстановка в месте расположения экспериментального полигона является типично лесными и занимают промежуточное положение между мезотрофными и мегатрофными условиями и мезофильный облик, что способствует высокому уровню обилия почвенной мезофауны (222,92 экз./м^2). В экологической структуре животного населения почвы преобладают пратанты, гигрофилы, мезотрофоценоморфы, эндогейные топоморфы, сапрофаги. Такие эдафические характеристики, как твердость почвы, электропроводность, мощность подстилки а также высота травостоя играют важную роль в структурировании экологической ниши сообщества мезопедобионтов. Первые две оси OMI-анализа описываю 75,62 % инерции, что вполне достаточно, для того, чтобы описание дифференциации экологических ниш мезофауны на изучаемом полигоне проводить в пространстве первых двух осей. Для среднего значения маргинальности сообщества (OMI = 4,54) уровень значимости составляет $p = 0,05$, что свидетельствует о важной роли выбранных переменных среды для структурирования сообщества почвенной мезофауны. В результате RLQ-анализа и последующей кластерной процедуры выявлены три ключевых функциональных группы мезопедобионтов и найдена роль эдафических факторов в их пространственном варьировании.
Ключевые слова: почвенная мезофауна, экологическая ниша, пространственная экология, экоморфы.

ВВЕДЕНИЕ

Оценка свойств местообитаний является необходимым условием для прогноза воздействия пертурбаций на сообщества живых организмов и для идентификации свойств окружающей среды, которые важны для охраны разнообразия и поддержания функций экосистем [1]. Различия композиции видов в сообществе и вариабельность реакции на условия окружающей среды являются ключевым препятствием для разработки модели местообитаний, которая могла бы быть применена к различным видам в различных экосистемах [2]. Функциональная классификация животных, в которой виды, характеризующиеся общностью экологических особенностей, объединяются вместе, представляет альтернативу индивидуальным моделям вид-окружающая среда и может обойти указанное препятствие [1, 3]. Группы видов, имеющие общие экологические свойства формируют операционные единицы, которые реагируют на факторы окружающей среды более предсказуемо, чем отдельные виды, значительно увеличивая предсказательные способности модели местообитаний в сравнении с моделями, созданными для высоких уровней

таксономического разрешения, таких как вид [4]. Объединение видов в соответствии с их экологическими особенностями является также способом идентификации функциональных групп видов для оценки ключевых функций экосистемы, что является важнейшим шагом для выяснения функционального разнообразия внутри и между экосистем [1, 5]. Гипотеза фильтрации местообитаний предполагает, что виды, имеющие подобные экологические потребности, формируют функциональные группы, которые занимают подобные местообитания [6, 7]. Объединение видов по таким признакам, как морфология или поведение, является одним из способов упростить изучение разнообразных в видовом отношении сообществ [8].

Взаимоотношения между видовыми особенностями и свойствами окружающей среды обычно оцениваются непрямо с помощью двухшагового анализа. Во-первых, обилие видов связывается с условиями окружающей среды, а реакция видов на изменчивость свойств среды соотносится затем с биологическими или физиологическими особенностями видов [9, 10]. Анализ RQL позволяет соотнести экологические особенности видов с условиями окружающей среды [11]. Этот анализ исследует совместную структуру между трех таблиц данных: *R*-таблица (содержит переменные окружающей среды), *Q*-таблица (содержит видовые особенности) и *L*-таблица (обилие видов) [11, 12]. *L*-таблица выполняет функцию связи между таблицами *R* и *Q* и измеряет интенсивность связи между ними. Перед собственно анализом, проводятся три отдельных анализа. Анализ соответствий применяется для *L*-таблицы, в результате чего получают оптимальную корреляционную структуру между сайтами и весами численности видов. Ординация таблиц *R* и *Q* выполняется с помощью анализа главных компонент. Таким образом, RQL выполняет анализ коинерции кросс-матриц *R*, *Q* и *L*. Этот анализ максимизирует ковариацию между весами изучаемых сайтов с учетом свойств окружающей среды, выраженных таблицей *R*, и весами видов с учетом их экологических свойств, выраженных таблицей *Q* [13]. В результате может быть получена лучшая совместная комбинация ординации сайтов по их характеристикам окружающей среды, ординации видов по их свойствам и одновременно ординация видов и сайтов [9]. RQL-анализ объединяет три отдельных ординационных решения с максимизацией ковариации между особенностями видов и свойствами окружающей среды посредством анализа коинерции [14]. Далее, иерархический кластерный анализ весов видов по двум осям RQL по методу Варда дает функциональные группы [13]. Оптимальное число групп можно получить с помощью критерия Калинского [15]. Кластеры показывают распределение видов в пространстве особенности видов – экологическое пространство [13, 16].

Среди техник многомерной обработки экологических данных анализ соответствий (Correspondence Analysis – CA) [17], который также известен как реципрокное усреднение (Reciprocal Averaging – RA) [18], является методом ординации сообществ для исследования разделения ниш видов или экологической амплитуды видов [16, 19]. Развитие этого анализа привело к созданию канонического анализа соответствий (Canonical Correspondence Analysis – CCA) [20], который предназначен для изучения дифференциации ниш видов вдоль градиентов окружающей среды. Канонический анализ соответствий в наибольшей степени подходит для тех случаев, когда реакция видов на факторы окружающей среды имеет характер унимодальной кривой [21].

Анализ избыточности (Redundancy analysis – RDA) предполагает линейный ответ видов на действие факторов окружающей среды [16]. Анализ с помощью индекса средней удаленности (Outlying Mean Index – OMI) [16] позволяет обрабатывать данные, которые отражают как линейный, так и унимодальный ответ видов на окружающую среду. В концепции OMI-анализа экологическая ниша вида может быть представлена как композиция маргинальности, толерантности и остаточной толерантности. Маргинальность является мерой отличия условий обитания вида от типичных условий для данной территории и указывает, таким образом, на специализацию вида. Толерантность указывает вариабельность ниши вида вдоль оси, соединяющей центр масс экологических условий территории и центр масс участков территории, где встречен данный вид. Этот показатель указывает на ширину экологической ниши. Вариабельность ниши в плоскости, ортогональной направлению, связывающей центры масс территории и вида, является остаточной толерантностью [16].

Целью работы является изучить пространственную организацию функционального разнообразия почвенной мезофауны модельного полигона в пределах урбанизированной территории (парк им. Ю. Гагарина, г. Днепропетровск).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проведены в 2 июня 2011 г. в ботаническом саду ДНУ имени Олеся Гончара (ранее – территория парка им. Ю. Гагарина, г. Днепропетровск). Исследуемый полигон № 2 находится на расстоянии 220 м от корпуса № 1 ДНУ в юго-восточном направлении и на расстоянии 5 м от проспекта Ю. Гагарина. Полигон расположен вдоль проспекта. С одной стороны примыкает к ограде парка, с другой – ограничен асфальтной пешеходной дорожкой. Полигон состоит из 15 трансект направленных в перпендикулярном направлении от проспекта. Каждая трансекта составлена из 7 пробных точек. Расстояние между рядами в полигоне составляет 2 м. Левая нижняя точка принята как имеющая координаты (0; 0).

Участок представляет собой искусственное лесопарковое насаждение. Древостой представлен кленом остролистным (*Acer platanoides* L.), ясенем высоким (*Fraxinus excelsior* L.), конским каштаном (*Aesculus hippocastanum* L.), грушей обыкновенной (*Pyrus communis* L.). В травостое обильный подмареник цепкий (*Galium aparine* L.), встречается лопух малый (*Arctium minus* (Hill) Bernh.), фиалка удивительная (*Viola mirabilis* L.) и гравилат городской (*Geum urbanum* L.). Растительность в целом имеет лесной облик (84,62 % видов относятся к сильвантам), присутствуют также степанты (7,69 %) и рудеранты (7,69 %). Фитоиндикационное оценивание позволяет трофотоп изучаемого полигона оценить как занимающий промежуточное положение между мезотрофным и мегатрофным уровнем, так 46,15 % видов растений относятся к мезотрофам, а остальные – к мегатрофам. Гигротоп в целом имеет мезофильный характер (53,85 % видов – мезофилы) с тенденцией к ксеромезофильным условиям (30,77 % – ксеромезофилы, прочие – мезоксерофилы).

В каждой точке были сделаны почвенно-зоологические пробы для сбора почвенной мезофауны (результаты представлены как *L*-таблица), проведено измерение температуры, электропроводности и твердости почвы, мощности подстилки и высоты травостоя (*R*-таблица). Почвенно-зоологические пробы имели размер 25×25 см.

Измерение твердости почв производились в полевых условиях с помощью ручного пенетрометра Eijkelkamp на глубину до 50 см с интервалом 5 см. Средняя погрешность результатов измерений прибора составляет ±8 %. Измерения производились конусом с размером поперечного сечения 2 см^2. В пределах каждой точки измерения твердости почвы производились в однократной повторности. Для проведения измерения электропроводности почвы *in situ* использовался сенсор HI 76305 (Hanna Instruments, Woodsocket, R. I.). Этот сенсор работает совместно с портативным прибором HI 993310. Тестер оценивает общую электропроводность почвы, т.е. объединенную проводимость почвенного воздуха, воды и частиц. Результаты измерений прибора представлены в единицах насыщенности почвенного раствора солями – г/л. Сравнение результатов измерений прибором HI 76305 с данными лабораторных исследований позволили оценить коэффициент перевода единиц как 1 дС/м = 155 мг/л [22]. Почвенную температуру измеряли в период с 13 до 14 часов цифровыми термометрами WT-1 (ПАО «Стеклоприбор», http://bit.steklopribor.com, точность – 0,1°С) на глубине 5–7 см. Мощность подстилки измерялась линейкой, высота травостоя – мерной рулеткой. Измерения электропроводности, температуры, высоты травостоя и мощности подстилки сделаны в трехкратной повторности в каждой пробной точке.

Характеристика экоморф растений приведено по А.Л. Бельгарду [23] и В.В. Тарасову [24], *Q*-таблица представлена экоморфами почвенных животных [25].

Анализ RQL выполнен с помощью пакета ade4 для оболочки R [26]. Значимость RQL оценена с помощью процедуры randtest.rlq.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика таксономического и экологического разнообразия сообщества мезопедобионтов изучаемого полигона представлено в табл. 1.

Общее обилие почвенной мезофауны изученного полигона составляет 222,92 экз./м^2. Дождевые черви являются многочисленной и разнообразной группой сапрофагов в пределах полигона и представлены 5 видами. Доминантом является пашенный червь *Aporrectodea caliginosa trapezoides* (Duges, 1828). Его численность составляет 124,95 экз./м^2. Наряду с указанным видом к экологической группе эндогейных червей относятся *Aporrectodea rosea rosea* (Savigny, 1826) и *Octolasion lacteum* (Oerley, 1885). Экологическое разнообразие дождевых червей дополняет эпигейный *Lumbricus rubellus* Hoffmeister, 1843 и норный дождевой червь *Octodrilus transpadanus* (Rosa, 1884). Диапазон гигроморф дождевых червей находится в пределах от ультрагигрофилов до мезофилов. Ценоморфический спектр также весьма широк – среди дождевых червей представлены пратанты, степанты паллюданты и сильванты. Таким образом, комплекс дождевых червей изучаемого полигона обилен и разнообразен как в таксономическом, так и экологическом аспектах.

Помимо дождевых червей к трофической группе сапрофагов принадлежит мокрица *Trachelipus rathkii* (Brandt 1833), численность которой составляет 3,35 экз./м^2. Мокрицы наряду с имеющими раковину моллюском *Chondrula tridens* (Mull.) и дождевым червем *Octolasion lacteum* (Oerley, 1885) формируют комплекс кальцефилов.

Хищные губоногие многоножки представлены эндогейной землянкой *Geophilus proximus* C.L.Koch 1847 (13,10 экз./м^2). Следует отметить отсутствие в комплексе

обычных для лесных сообществ подстилочных костянок. Хищники также представлены личинками жуков-щелкунов *Athous (Athous) haemorrhoidalis* (Fabricius 1801), имаго жужелиц, коротконадкрылых жуков и пауками.

Таблица 1

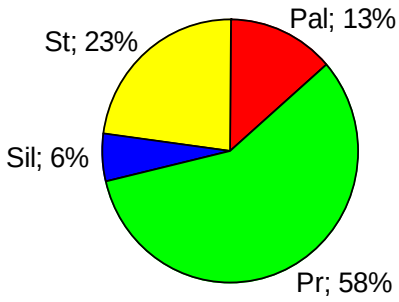
Видовой состав и обилие почвенной мезофауны участка № 2

Класс	Семейство	Вид	Ценоморфа	Гигроморфа	Ценно-трофоморфа	Топоморфа	Трофическая группа	Плотность, экз./м^2
Тип Annelidae								
Oligohaeta	Lumbricidae	*Aporrectodea caliginosa trapezoides* (Duges, 1828)	Pr	Hg	MsTr	Эндогейные	Сапрофаг	124,95
		Aporrectodea rosea rosea (Savigny, 1826)	St	Ms	MgTr	Эндогейные	Сапрофаг	13,26
		Lumbricus rubellus Hoffmeister, 1843	Pal	UHg	MsTr	Эпигейные	Сапрофаг	29,87
		Octodrilus transpadanus (Rosa, 1884)	St	Hg	MgTr	Норник	Сапрофаг	15,39
		Octolasion lacteum (Oerley, 1885)	Sil	Ms	MsTr	Эндогейные	Сапрофаг	3,96
Тип Arthropoda								
Arachnida	Aranei	*Aranea sp. sp.*	St	Ks	MsTr	Эпигейные	Зоофаг	0,30
Chilopoda	Geophilidae	*Geophilus proximus* C.L.Koch 1847	St	Ms	MsTr	Норник	Зоофаг	13,10
Diplopoda	Polydesmidae	*Schizothuranius dmitriewi* (Timotheew, 1897)	Sil	Hg	MgTr	Эпигейные	Сапрофаг	6,10
Insecta	Carabidae	*Badister (Badister) bullatus* (Schrank 1798)	Sil	Ks	UMgTr	Эпигейные	Зоофаг	0,91
	Elateridae	*Athous (Athous) haemorrhoidalis* (Fabricius 1801)	Pr	Ms	MsTr	Эндогейные	Зоофаг	0,76
	Scarabaeidae	*Amphimallon assimile* (Herbst 1790)	Sil	Ms	MgTr	Эндогейные	Фитофаг	0,30
	Staphylinidae	*Staphylinus caesareus* Cederhjelm 1798	Sil	Hg	MsTr	Эпигейные	Зоофаг	1,68
	Stratiomyidae	*Stratiomyidae* sp. sp.	Pr	Ms	OlTr	Эпигейные	Зоофаг	0,30
	Noctuidae	*Lepidoptera* sp. sp.	St	Ms	MsTr	Эндогейные	Фитофаг	5,03
Malacostraca	Trachelipodidae	*Trachelipus rathkii* (Brandt 1833)	Pr	UHg	MgTr	Эпигейные	Сапрофаг	3,35
Тип Mollusca								
Gastropoda	Enidae	*Chondrula tridens* (O.F. Muller 1774)	St	Ms	MgTr	Эпигейные	Фитофаг	3,66

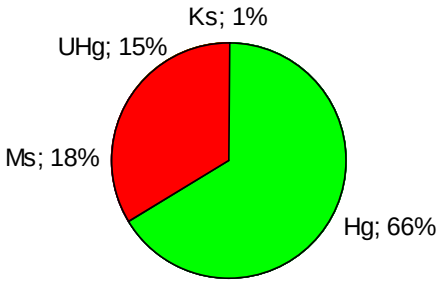
Примечание: St – степанты; Pr – пратанты; Pal – паллюданты; Sil – сильванты; Ks – ксерофилы, Ms – мезофиллы, Hg – гигрофилы, UHg – ультрагигрофилы; MsTr – мезотрофоценоморфы; MgTr – мегатрофоценоморфы; UMgTr – ульрамегатрофоценоморфы.

Доминирующей группой среди фитофагов являются почвообитающие личинки подгрызающих совок (Lepidoptera) (5,03 экз./м^2). Также эта трофическая группа представлена личинками пластинчатоусых жуков (*Amphimallon assimile* (Herbst 1790) и моллюсками.

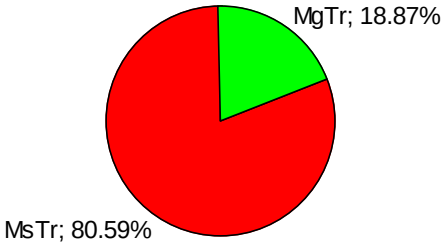
Основу ценоморфической структуры мезофауны составляют пратанты (58 % по обилию), несколько ниже в сообществе степантов (23 %) и паллюдантов (13 %) и существенно меньше – сильвантов (6 %) (рис. 1). Такой результат находится в противоречии с экологической структурой растительности, для которой характерно очевидное преобладание сильвантов.



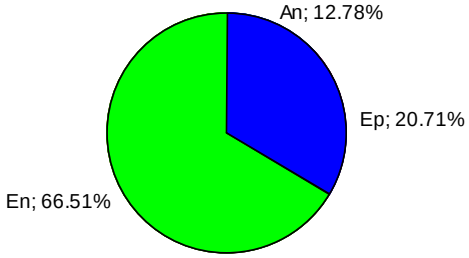
Ценоморфы



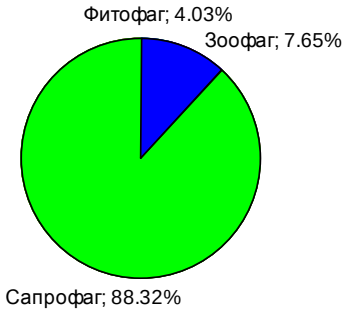
Гигроморфы



Ценотрофоморфы



Топоморфы



Трофоморфы

Рис. 1. Экологическая структура почвенной мезофауны.
Примечание: см. табл. 1.

Среди гигроморф преобладают гигрофилы (66 %), несколько меньше мезофиллов (18 %) и ультрагигрофилов (15 %). Очень низкая доля в сообществе ксерофилов (1 %). В случае гигропреферендума мы также наблюдаем несоответствие экологической структуры растительности и животного населения. Растительность имеет ксеромезофильный облик, а животное население – мезогигрофильный.

Доминирование мезотрофоценоморф (80,59 %) и высокий уровень мегатрофоценоморф (18,87 %) подтверждает мегамезотрофный характер местообитания, установленный по фитоиндикационным оценкам.

В структуре топоморф очевидным является преобладание собственно почвенных обитателей (66,51 %) над подстилочными (20,71 %). Следует отметить топоморфу норников. Несмотря на относительно не большую долю в структуре по численности (12,78 %) эти животные играют важную роль в функционировании сообщества и его средопреобразующей активности, так как норники отличаются крупными размерами и биомассой.

В трофической структуре безусловными доминантами являются сапрофаги (88,32 %). Доля зоофагов составляет 7,65 %, а фитофагов – 4,03 %.

Эдафические характеристики могут рассматриваться как детерминанты экологического пространства сообщества мезопедобионтов (табл. 2).

Таблица 2

Детерминанты экологического пространства почвенной мезофауны

Параметры среды	Среднее	Доверительный интервал		CV, %	RLQ ось 1	RLQ ось 2
		– 95 %	95%			
Твердость почвы на глубине, МПа						
0–5 см	2,67	2,43	2,90	45,89	0,00	0,11
5–10 см	2,67	2,41	2,92	49,42	–0,07	0,17
10–15 см	2,88	2,56	3,20	57,91	–0,04	0,23
15–20 см	3,17	2,76	3,58	66,35	–0,27	0,07
20–25 см	3,55	3,07	4,02	68,75	–0,23	–0,02
25–30 см	4,54	3,90	5,19	73,55	–0,16	–0,09
30–35 см	5,35	4,67	6,03	65,35	–0,18	–0,10
35–40 см	5,91	5,22	6,61	60,89	–0,22	–0,05
40–45 см	6,27	5,58	6,95	56,31	–0,22	–0,06
45–50 см	6,22	5,55	6,90	56,27	–0,17	–0,09
Физические свойства						
Электропроводность, дСм/см	1,25	1,07	1,44	74,58	0,13	–0,15
Температура слоя почвы 5–7 см, °С, 30.08.2011	18,57	18,44	18,71	3,73	–0,07	0,01
– 15.09.2011	17,75	17,66	17,84	2,51	–0,19	0,04
– 25.10.2011	8,13	8,04	8,22	5,72	0,15	–0,14
– 31.08.2013	18,90	18,84	18,96	1,58	–0,09	–0,16
Высота травостоя и мощность подстилки						
Мощность подстилки, см	1,61	1,41	1,82	64,39	–0,15	0,07
Высота травостоя, см	32,52	30,33	34,72	34,89	–0,18	–0,05

Для твердости почвы в изучаемом участке характерно сигмообразное увеличение значений от верхнего почвенного слоя до слоя 40–45 см, после чего этот показатель выходит на плато. В верхнем почвенном горизонте твердость составляет 2,67 МПа. Максимальное значение твердости почвы составляет 6,27 МПа. Если принять в качестве граничного значения твердости почвы для роста корней растений 3 МПа [27], то предельная глубина будет находиться на уровне 15–20 см. Такой результат свидетельствует о значительном влиянии вариации твердости почвы на возможность роста корневых растений в пределах изучаемого участка и прокладывания ходов почвенных животных в почве. Коэффициент вариации твердости наименьший в слое почвы 0–5 см и составляет 48,89 %. В слое почвы 25–30 см наблюдается локальный максимум вариации твердости (73,55 %). Этот максимум находится в непосредственной близости к слою почвы, где возможно ограничение роста корней растений.

Электропроводность почвы в среднем составляет 1,25 дСм/см и характеризуется коэффициентом вариации 74,58 %. Основным модулятором электропроводности можно признать влажность почвы и её засоление. Непосредственная близость к автомобильной дороге, которая в зимний период активно посыпается песочно-солевой смесью, приводит к значительной вероятности антропогенного засоления почвы на данном участке.

При измерении температуры мы в большей степени преследовали цель изучить пространственный аспект этого важного экологического показателя. Интересно отметить, что измерение температуры в одно время с интервалом 2 года дает практически одинаковые результаты. Температура почвы 30 августа 2011 в данном полигоне была 18,57°, а 31 августа 2013 – 18,90°. Коэффициент вариации температуры в различные периоды измерений находится в диапазоне 1,58–5,72 %.

Мощность подстилки в среднем составляет 1,61 см и варьирует в достаточно широких пределах (коэффициент вариации 64,39 %). Несколько ниже коэффициент вариации для высоты травостоя (34,89 %) при среднем уровне этого показателя 32,52 см.

Совместное измерение эдафических характеристик и особенностей структуры животного населения позволили оценить свойства экологической ниши почвенной мезофауны (табл. 3).

Общая инерция, которая может быть вычислена в результате OMI-анализа, пропорциональна средней маргинальности видов сообщества и представляет собой количественную оценку влияния факторов окружающей среды на сепарацию видов. В результате проведенного анализа установлено, что общая инерция составляет 0,48. Первая ось, полученная в результате OMI-анализа, описывает 58,99 %, а вторая – 16,63 % инерции. Таким образом, первые две оси описываю 75,62 % инерции, что вполне достаточно, для того, чтобы описание дифференциации экологических ниш мезофауны на изучаемом полигоне проводить в пространстве первых двух осей. Для среднего значения маргинальности сообщества (OMI = 4,54) уровень значимости составляет $p = 0,05$, что свидетельствует о важной роли выбранных переменных среды для структурирования сообщества почвенной мезофауны.

Маргинальность, которая статистически достоверно отличается от случайной альтернативы, характерна для 9 видов из 16, для которых проведен OMI-анализ (табл. 3).

Таблица 3

Анализ маргинальности видов сообщества мезофауны

Виды	Сокращение	Инерция	OMI	Tol	Rtol	*omi*	*tol*	*rtol*	*p*-уровень
A. assimilis (larv.)	A_assimilis_larv	19,69	4,81	3,82	11,06	24,40	19,40	56,20	0,11
A. c. trapezoides	A_trapezoides	16,66	0,32	4,27	12,07	1,90	25,60	72,50	0,01
A. r. rosea	A_rosea	19,63	1,27	4,68	13,68	6,50	23,90	69,70	0,03
Aranea	Aranea	15,05	4,15	1,80	9,10	27,60	11,90	60,50	0,03
A. haemorrhoidalis	A_haemorrhoidalis	26,24	5,84	2,38	18,02	22,30	9,10	68,70	0,08
B. bullatus	B_bipustulatus	18,65	0,79	1,28	16,58	4,20	6,90	88,90	0,71
Ch. tridens	Ch_tridens	16,44	0,93	1,23	14,29	5,70	7,50	86,90	0,25
G. proximus	G_proximus	16,10	0,51	3,87	11,72	3,10	24,00	72,80	0,22
Lepidoptera sp. sp (larv.).	Lepidoptera	20,77	1,07	1,00	18,70	5,20	4,80	90,00	0,33
L. rubellus	L_rubellus	17,23	0,83	4,44	11,95	4,80	25,80	69,40	0,01
O. transpadanus	O_transpadanus	16,91	2,09	3,44	11,38	12,40	20,30	67,30	0,01
O. lacteum	O_lacteum	17,59	5,55	1,66	10,38	31,50	9,40	59,00	0,01
Sch. dmitriewi	Sch_dmitriewi	13,08	2,36	3,51	7,21	18,10	26,80	55,10	0,01
St. caesareus	Staphylinus	13,08	2,36	3,51	7,21	18,10	26,80	55,10	0,01
Stratiomyidae sp. sp.	Stratiomyidae	20,32	2,27	2,95	15,10	11,20	14,50	74,30	0,18
T. rathkii	T_rathkii	14,84	4,68	2,98	7,17	31,60	20,10	48,30	0,01
OMI		–	4,68	–	–	–	–	–	0,01

Примечание: OMI – индекс средней удаленности (маргинальности) для каждого вида; Tol – толерантность, Rtol – остаточная толерантность; курсивом представлены данные индексов в % от суммарной вариабельности; *p*-уровень по методу Монте-Карло после 25 итераций.

Для экологической ниши всех видов мезопедобионтов характерна высокая доля остаточной толерантности. Это предположительно свидетельствует о наличии других факторов среды, не учтенных в исследовании, либо о том, что нейтральный характер распределения сообщества почвенной мезофауны составляет важную компоненту его изменчивости.

Толерантность является характеристикой экологической ниши, обратной специализации. В целом, толерантность видов почвенных животных достаточно высока. Низкой толерантностью и высокой специализацией выделяются такие виды, как *Aranea* и *O. lacteum*.

Конфигурация экологических ниш представлена на рисунке 2.

Площадь эллипсоидов, представленных на рисунке, пропорциональна инерции (табл. 3). Удаление центроида экологической ниши животного (центр масс, взвешенный по числу встреч животного) от начала координат (центр масс признакового пространства), пропорционально индексу маргинальности OMI.

Анализ конфигурации экологических ниш почвенных животных свидетельствует о том, что многочисленные представители мезопедобионтов равномерно осваивают экологическое пространство участка. Это проявляется в относительно низкой маргинальности и форме экологической ниши, близкой к

сферической. Для некоторых видов экологическое пространство полигона не является однородным, что выражается в маргинальности (достоверное и значительное отличие оптимальных условий вида от средних значений признаков по полигону) и специализации (приобретение экологической нишей эллиптической, т.е. вытянутой, формы). Ведущими структурирующими факторами являются твердость на средней и большой глубине (20–50 см) и связанная с твердостью отрицательной корреляцией электропроводность почвы. Относительно независимой тенденцией является изменчивость твердости почвы на малой глубине – 0–20 см.

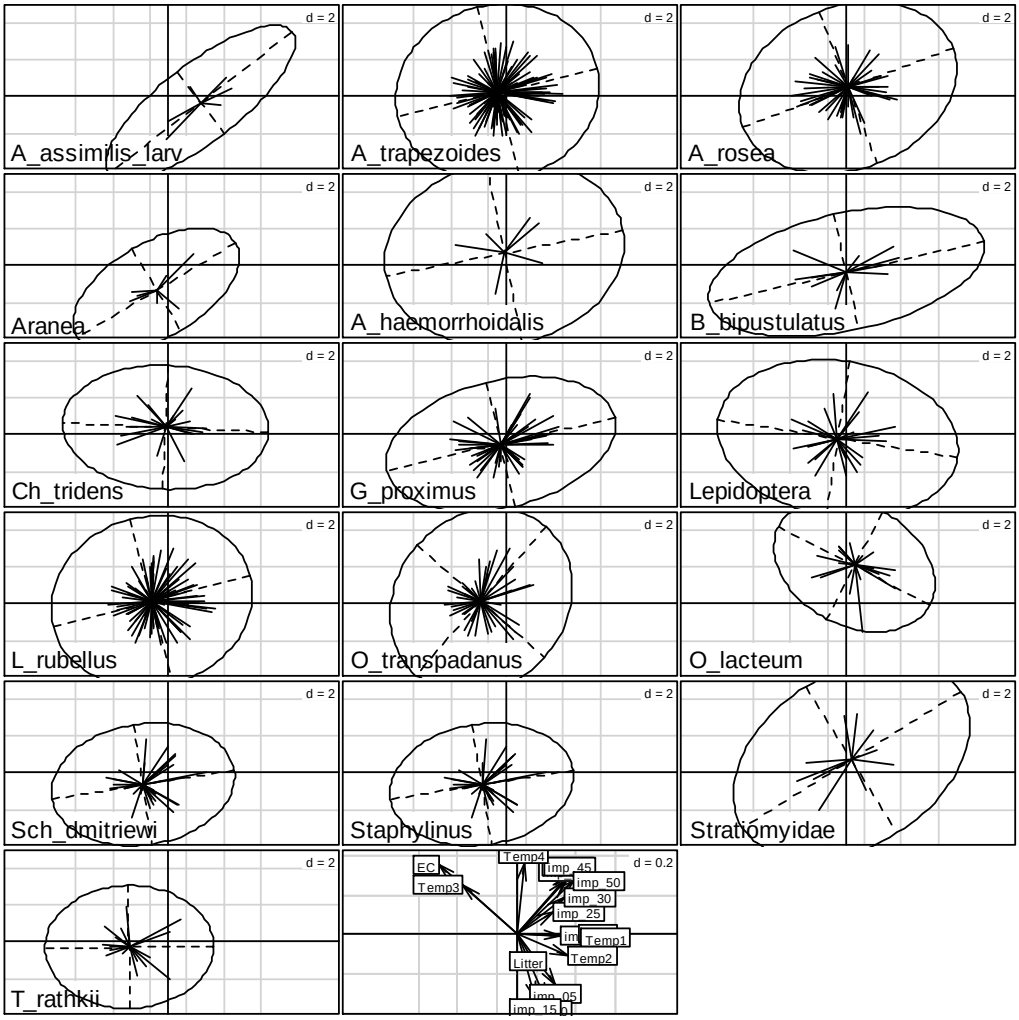


Рис. 2. Экологические ниши видов почвенной мезофауны.

Примечание: Координатные оси заданны компонентами маргинальности; начало координат – нулевая маргинальность. Эллипс обозначает инерцию экологической ниши. Лучи связывают центроид экологической ниши с сайтами встречи вида в пространстве маргинальности сообщества. В правом нижнем углу – нормированные веса экологических переменных; сокращение названия видов – см. табл. 3.

Результаты анализа RLQ представлены в таблице 2 и на рис. 3. Установлено, что 80,08 % общей вариации (общей инерции) описывают первых две оси RLQ (61,25 и 18,08 % соответственно). Процедура randtest подтвердила значимость результатов RLQ-анализа на *p*-уровне 0,01.

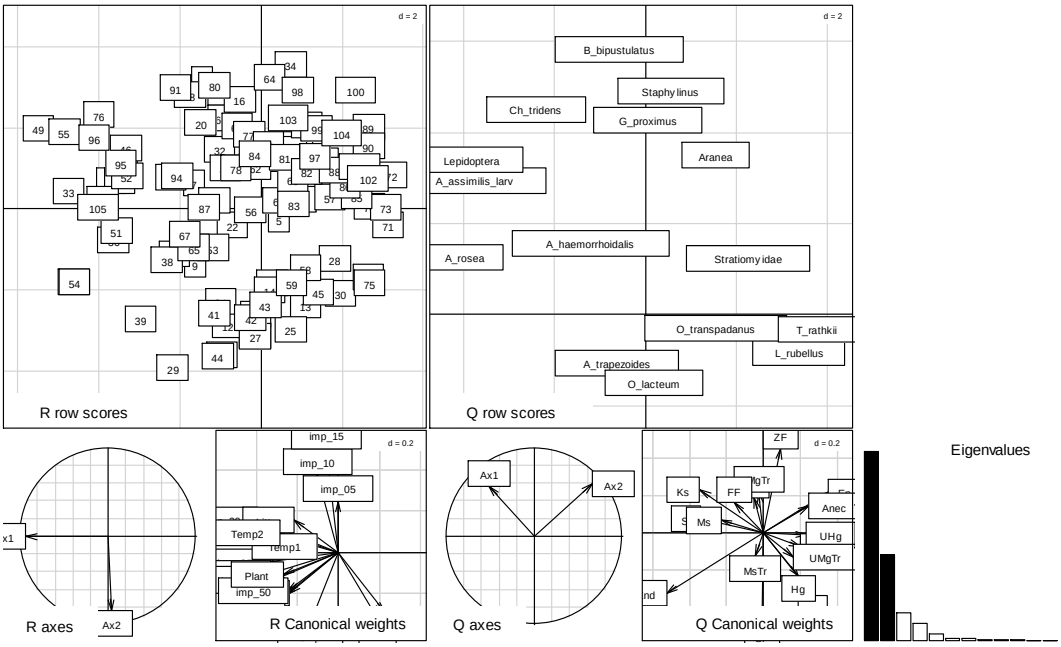


Рис. 3. Результаты анализа RLQ

Ось 1 характеризуется сильной корреляцией с твердостью почвы, которая достигает максимального по модулю значения на глубине 15–20 см, после чего корреляция уменьшается (табл. 1). Также ось 1 положительно коррелирует с электропроводностью и негативно – с высотой травостоя и мощностью подстилки. В различные периоды измерения температуры почвы характер связи с осью 1 был разным.

Ось 2 позитивно коррелирует с твердостью почвы в верхних почвенных слоях и негативно – в нижних. Максимального значения корреляция достигает на глубине 10–15 см, а минимального – на глубине 25–30 и 45–50 см. Следует отметить, что экстремальные значения твердости (значения, где наблюдаются минимальные или максимальные значения) соответствуют уровням твердости, критическим для растений (около 3 МПа), и вероятно, и для животных. Также ось 2 негативно коррелирует с электропроводностью. Высота растительности и мощность подстилки не играют важной роли в вариабельности оси 2.

Позитивные веса оси 1 маркируют эпигейные влаголюбивые виды *Trachelipus rathkii*, *Lumbricus rub* и *Stratiomyidae* sp. sp.. Противоположным трендом изменчивости обилия эпигейных форм (негативные веса оси 2) является обилие эндогейных форм, которые являются мезофиллами (*Aporrectodea rosea*, и

Lepidoptera sp. sp.др.). Очевидно, что ось 1 отображает градиент влажности в пределах полигона. Низкая влажность сопровождается высокой твердостью почвы. В таких условиях именно собственно почвенные формы в наибольшей степени защищены от риска высыхания, а с другой стороны, обладают морфо-экологическими особенностями, позволяющими перемещаться в твердой почве. Высокая влажность напротив, способствует уменьшению твердости почвы, что создает возможность для перемещения животных в почвенной толще.

Ось 2 отражает экологическую дифференциацию животного населения почвы в наибольшей степени в трофическом аспекте. Позитивные веса оси маркируются зоофагами (*Staphylinus caesareus, Geophilus proxim*) и фитофагами (*Chondrula tridens*), которые чаще являются сильвантами, а негативные веса – пратантами-сапрофагами (*Aporrectodea trapezoides*).

Результаты кластерного анализа животного населения с учетом его экологической структуры и связи с факторами окружающей среды приведены на рис. 4.

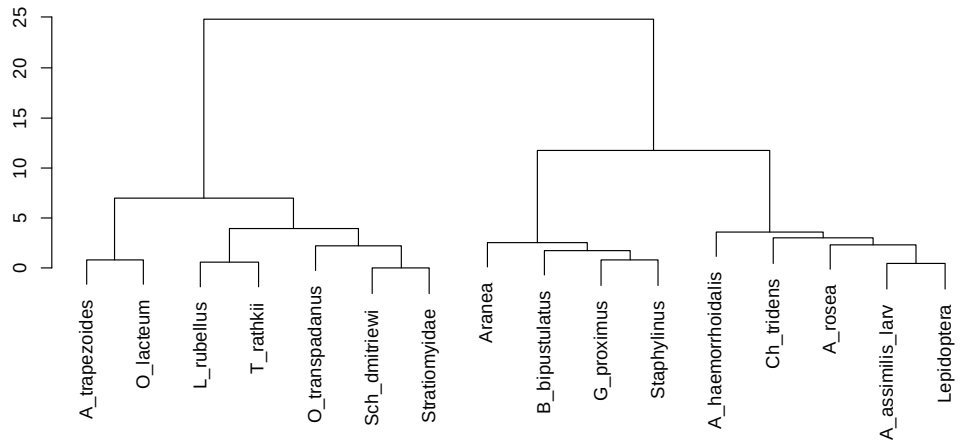


Рис. 4. Кластерный анализ структуры животного населения мезопедобионтов

Кластерный анализ позволяет выделить три комплекса видов, которые формируют функциональные группы A, B и C. Расположение этих функциональных групп в пространстве RLQ осей представлено на рис. 5.

Функциональная группа A включает ксерофильных и отчасти мезофильных эндогейных степантов. В трофическом режиме фитафагия является наиболее обычным способом питания, но в этой группе представлены также сапрофаги (*A. r. rosea*) и зоофаги (*A. haemorrhoidalis*). Представители этой функциональной группы способны существовать в условиях повышенной твердости почвы. Твердость почвы в верхних слоях не оказывает влияние на распределение функциональной группы A.

Функциональная группа B противоположна по реагированию на изменчивость свойств среды в сравнении с представителями группы A. Группа B негативно

воспринимает повышенную твердость почвы и позитивно – повышенную электропроводность, маркирующую влажность почвы. Таким образом, представители этой функциональной группы предпочитают более влажные микроусловия в пределах изучаемого полигона, которым соответствуют менее твердые почвы. Экологический облик функциональной группы весьма разнообразен. Однако следует отметить, что экологически различные виды формируют функционально единую структурную композицию. Эта композиция представлена эпигейными и норными формами. В отношении условий увлажнения экологический стандарт видов функциональной группы В можно определить как ультрагигрофилы или гигрофилы. В ценотическом отношении группа состоит из пратантов и паллюдантов.

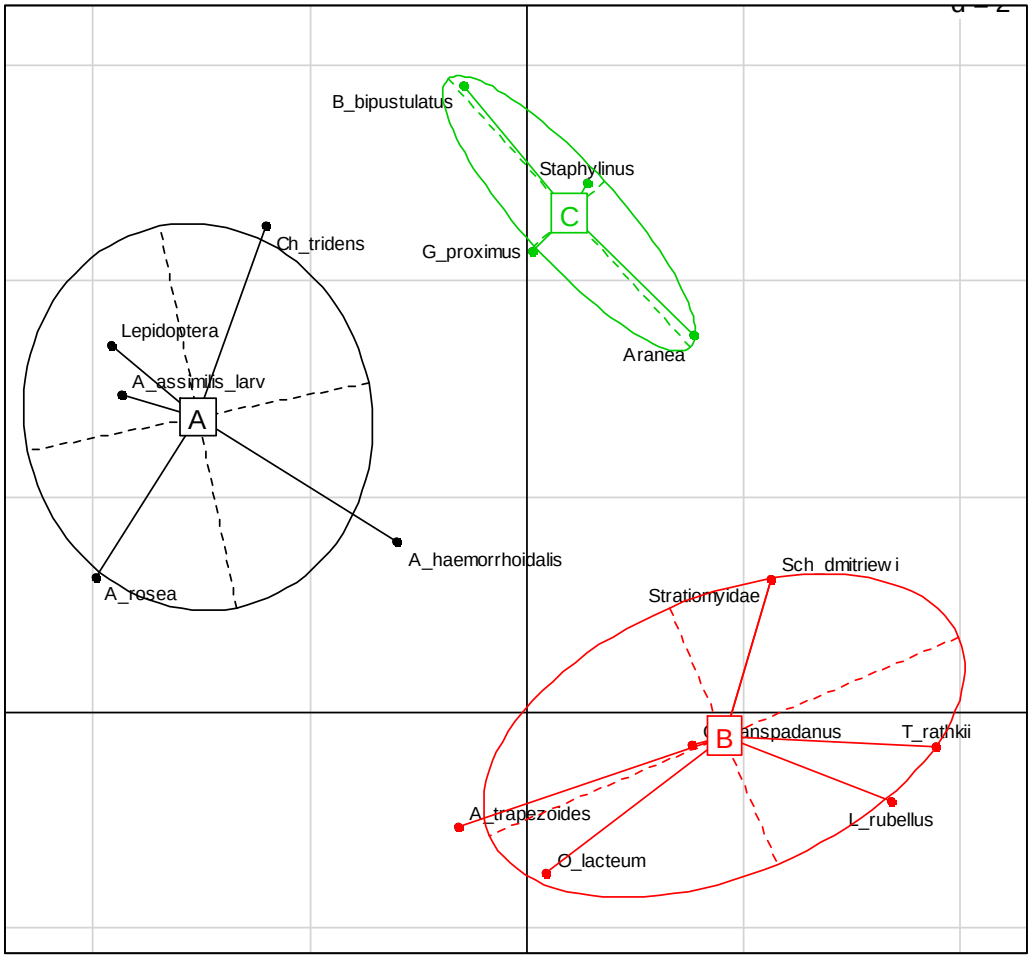


Рис. 5. Расположение функциональных групп в пространстве RLQ-осей.

Функциональная группа С объединяет зоофагов, мегатрофных сильвантов. Эллипсоид, описывающий эту группу, имеет относительно малую площадь, что свидетельствует об экологической однородности видов, которые входят в его

состав. Эти виды заселяют участки с высокой твердостью поверхностных слоев почвы, которые очевидно неблагоприятны для прочих представителей почвенной мезофауны изучаемого участка. Негативная корреляция с электропроводностью почвы может указывать на низкую влажность участков, где получают преимущество представители функциональной группы С.

Пространственная изменчивость RLQ-осей представлена на рис. 6.

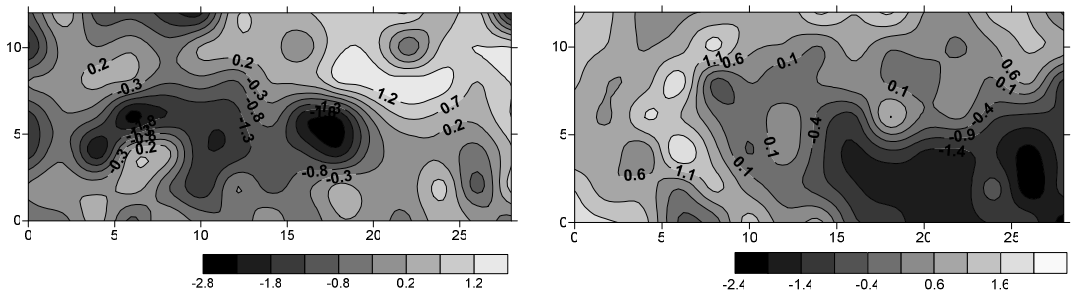


Рис. 6. Пространственная изменчивость RLQ-осей (верхняя часть полигона примыкает к проспекту им. Ю. Гагарина, нижняя – к пешеходной дорожке).

Ось 1, которая дифференцирует твердые менее влажные и менее твердые влажные участки демонстрирует мозаичную пространственную структуру: участки с повышенным значением весов по этой оси вытянуто-овальной формы перемежаются с участками с пониженными значениями амебоидной формы. Природой такой пространственной вариабельности эдафических свойств и структуры животного населения почвы может быть неоднородность почвенного покрова естественного или антропогенного происхождения, а также конфигурация растительного покрова. В свою очередь, структура растительного покрова также отражает особенности почвенной неоднородности. Под антропогенным воздействием в данном случае понимаются локальные пертурбации, связанные с рекреацией или хозяйственной деятельностью в парке, которые не имеют системного характера.

Общий тренд факторов, связанных с удаленностью от интенсивной автодорожной магистрали, прослеживается в пространственной динамике оси 2. В целом, максимальные значения фактора 2 характерны для верхней части полигона, ближней к проспекту им. Ю. Гагарина. Переход в область низких значений весов оси 2 постепенный, при этом не образуется локальных паттернов сложной формы. Очевидно, что вариабельность оси 2 обусловлена антропогенным воздействием, которое испытывает маргинальная зона паркового насаждения. С учетом параллельного расположения полигона вдоль проспекты мы видим, что в различных участках почвенная фауна по разному восприимчива к антропогенному воздействию. Левая зона полигона более трансформирована, а в правой находится более экологически разнообразный комплекс видов мезопедобионтов.

Сочетание изучения трех аспектов животного населения почвенных беспозвоночных позволяет выявить экологическую структуру мезопедобионтов и закономерности её варьирования в пространстве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование морфологических или физиологических особенностей животных для оценки степени видовых различий применимо для однородных таксономических или экологических групп, обладающих сравнимыми характеристиками, которые также можно интерпретировать экологически. Почвенная мезофауна представлена высоким таксономическим и экологическим разнообразием форм, сравнить которых по морфологическим или физиологическим критериям весьма затруднительно. Экологическое насыщение характеристик в разных группах будет не одинаковой, а базис для их сравнения будет неравнозначным. Поэтому для описания экологических особенностей мы применяем экоморфический анализ почвенных животных [25].

А.Д. Покаржевский и соавт. [28] рассматривают организацию сообществ почвенных животных на уровнях исследуемой точки, биогеоценоза, ландшафта и региональном уровне. Фактически, на основе ландшафтно-экологического распределения видов в экологическом пространстве устанавливается их принадлежность к той или иной экологической группе – экоморфе. Различные направления выделения экоморф на ландшафтном уровне условно считаются независимыми и формируют экологическую матрицу (в многомерном пространстве – многомерную матрицу, или тензор) [29]. На уровне биогеоценоза степень коррелированности экоморф, вероятно, будет выше, поэтому почвенные животные будут формировать локальные, но функционально значимые, группировки. Регулярное соотношение экоморф в этих функциональных группах будет отражением их организационной структуры и экологического разнообразия.

Полученные данные свидетельствуют о справедливости высказанного предположения. Важно отметить тот факт, что функциональные группы, выделенные в экологическом пространстве посредством RQL-анализа, демонстрируют регулярные паттерны пространственной изменчивости. Локальные функциональные группы характеризуются экологическими характеристиками, которые раскрывают в терминах одних экоморф свойства других, занимающих более высокое иерархическое положение. Так, установлено, что в пределах изученного полигона, степные экоморфы представлены мегатрофами, ксерофилами, мегатрофоценоморфами и большей частью – фитофагами или хищными формами. Луговые и болотные формы являются преимущественно подстилочными (болотные) или норниками (луговые), гигрофилами или ультрагигрофилами, ультрамегатрофоценоморфами, сапрофагами.

Пионерный комплекс деструктивных локусов представлен функциональной группой, которая не имеет четкого ценотического статуса, но тяготеет к степному типу. Такой результат приближает нас к пониманию механизмов трансформации сообщества почвенных животных под антропогенным воздействием. Для этого нужно вернуться к пониманию ценоморф как индикаторов типов круговорота веществ и потока энергии по А. Л. Бельгарду [30]. В такой трактовке мы наблюдаем разрушение системного ценотического единства комплекса под антропогенным воздействием, а функциональная группа предстает перед нами как ситуативное множество видов. Очевидно, такая трактовка является гипотетичной и требует своей дальнейшей

проверки. Однако рассмотренный алгоритм сбора материалов и их статистической обработки дает практический инструмент для решения данной задачи.

Список литературы

1. Brind'Amour A. Relationships between species feeding traits and environmental conditions in fish communities: A three-matrix approach / A. Brind'Amour, D. Boisclair, S. Dray and P. Legendre // Ecological Applications. – 2011. – Vol. 21 (2). – P. 363–377.
2. Olden J. D. A comparison of statistical approaches for modelling fish species distributions / J. D. Olden, D. A. Jackson // Freshwater Biology. – 2002. – Vol. 47. – P. 1976–1995.
3. McGill B. J. Rebuilding community ecology from functional traits / B. J. McGill, B. J. Enquist, E. Weiher, M. Westoby // Trends in Ecology and Evolution. – 2006. – Vol. 21. – P. 178-184.
4. Austen D. J. Importance of the guild concept to fisheries research and management / D. J. Austen, P. B. Bayley, B. W. Menzel // Fisheries. – 1994. – Vol. 19. – P. 12-20.
5. Mouillot D. Alternatives to taxonomic-based approaches to assess changes in transitional water communities / D. Mouillot, S. Spatharis, S. Reizopoulou, T. Laugier, L. Sabetta, A. Basset, T. Do Chi // Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems. – 2006. – Vol. 16. – P. 469–482.
6. Tonn W. M. Intercontinental 1 comparison of small-lake fish assemblages: the balance between local and regional processes / W. M.Tonn, J. J. Magnuson, M. Rask, J. Toivonen // The American Naturalist. – 1990. – Vol.136. – P. 345–375.
7. Zobel M. The relative role of species pools in determining plant species richness: alternative explanation of species coexistence? / M. Zobel // Trends in Ecology and Evolution. – 1997. – Vol. 12. – P. 266–269.
8. Angermeier P. L. Local vs regional influences on local diversity in stream fish community of Virginia / P. L. Angermeier, M. R. Winston // Ecology. – 1998. – Vol. 79. – P. 911–927.
9. Thuiller W. Relating plant traits and species distributions along bioclimatic gradients for Leucadendron taxa / W. Thuiller, S. Lavorel, G. Midgley, S. Lavergne, T. Rebelo // Ecology. – 2004. – Vol. 85. – P. 1688–1699.
10. Santoul F. Spatial patterns of the biological traits of freshwater fish communities in south-west France / F. Santoul, J. Cayrou, S. Mastrorillo, R. Cereghino // Journal of Fish Biology. – 2005. – Vol. 66. – P.301-314.
11. Doledec S. Matching species traits to environmental variables: a new three-table ordination method / S. Doledec, D. Chessel, C.J.F. Ter Braak, S. Champely // Environ. Ecol. Stat. – 1996. – Vol. 3. – P. 143–166.
12. Dray S. Matching data sets from two different spatial samples / S. Dray, N. Pettorelli, D. Chessel // J. Veg. Sci. – 2002. – Vol. 13. – P. 867–874.
13. Minden V. Plant-trait environment relationships in salt marshes: deviations from predictions by ecological concepts / V. Minden, S. Andratschke, J. Spalke, H. Timmermann, M. Kleyer // Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics. – 2012. – Vol. 14. – P. 183–192.
14. Bernhardt-Romermann M. On the identification of the most suitable traits for plant functional trait analyses / M. Bernhardt-Romermann, C. Romermann, R. Nuske, A. Parth, S. Klotz, W. Schmidt, J. Stadler // Oikos. – 2008. – Vol. 117. – P. 1533–1541.
15. Calinski T. A dendrite method for cluster analysis / T. Calinski, J. Harabasz // Commun. Stat. – 1974. – Vol. 3. – P. 1–27.
16. Doledec S. Niche separation in community analysis: a new method / S. Doledec, D. Chessel, C. Gimaret-Carpentier // Ecology. – 2000. – Vol. 81. – P. 2914–2927.
17. Hill M.O. Correspondence analysis: a neglected multivariate Method / M.O. Hill // J. Roy. Stat. Soc. – 1974. – Ser. C. Vol. 23. – P. 340–354.
18. Hill M.O. Reciprocal averaging: an eigenvector method of ordination / M.O. Hill // J. Ecol. – 1973. – Vol. 61. – P. 237–249.
19. Chessel D. Mesures symétriques d'amplitude d'habitat et de diversité intra-échantillon dans un tableau espèces-relevés: cas d'un gradient simple / D. Chessel, J.D. Lebreton R. Prodon // Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences. Paris, D III. – 1982. – V. 295. – P. 83–88.
20. Ter Braak C. J. F. Canonical correspondence analysis: A new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis / C. J. F. Ter Braak // Ecology. – 1986. – Vol. 67. – Vol. 1167-1179.

21. Palmer M. W. Putting things in even better order: the advantages of canonical correspondence analysis/ M. W. Palmer // Ecology. – 1993. – Vol. 74. – P. 2215–30.
22. Pennisi, B.V. 3 ways to measure medium EC / B.V. Pennisi, M. van Iersel // GMPro. – 2002. – Vol. 22(1). – P. 46–48.
23. Бельгард А.Л. Лесная растительность юго-востока УССР / А.Л. Бельгард // Киев.: Изд-во КГУ, 1950. – 263 с.
24. Тарасов В.В. Флора Дніпропетровської та Запорізької областей. Судинні рослини. Біологоекологічна характеристика видів / В. В. Тарасов // Д.: Вид-во ДНУ, 2005. – 276 с.
25. Жуков О. В. Екоморфічний аналіз консорцій ґрунтових тварин /О. В. Жуков // Д.: Вид-во «Свідлер А. Л.». – 2009. – 239 с.
26. The R Foundation for Statistical Computing – 2010. R Version 2.12.1.
27. Медведев В. В. Твердость почвы / В. В. Медведев // Харьков. – Изд. КП «Городская типография». – 2009. – 152 с.
28. Покаржевский А.Д. Пространственная экология почвенных животных / А.Д. Покаржевский, К.Б. Гонгальский, А.С. Зайцев, Ф.А. Савин. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2007. – 174 с.
29. Жуков О. В. Екоморфи Бельгард–Акімова та екологічні матриці // Екологія та ноосферологія, 2010. – Т. 21, № 3–4. – С. 109–111.
30. Бельгард А.Л. Степное лесоведение / А.Л. Бельгард // М.: Лесная промышленность, 1971. – 336 С.

Кунах О.М. Просторове варіювання екоморфічної структури ґрунтової мезофауни урбазему / О.М. Кунах, О.В. Жуков, Ю.О. Балюк // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 107-126.

У роботі наведені результати вивчення просторового варіювання екоморфічної структури ґрунтової мезофауни урбазему методами OMI- і RQL-аналізу. Показано, що біогеоценотична обстановка у місці розташування експериментального полігону є типово лісовою та займає перехідне положення між мезотрофними та мегатрофними умовами та має мезофільний характер, що сприяє високому рівню чисельності ґрунтової мезофауни (222,92 экз. /м^2). У екологічній структурі тваринного населення ґрунту переважають пратанти, гігрофіли, мезотрофоценоморфи, ендогейні топоморфи, сапрофаги. Такі едафічні характеристики, як твердість ґрунту, електропровідність, потужність підстилки а також висота травостою відіграють важливу роль у структуруванні екологічної ніші угруповання мезопедобіонтів. Перші дві осі OMI-аналізу описують 75,62 % інерції, що цілком достатньо, для того, щоб опис диференціації екологічних ніш мезофауни на досліджуваному полігоні проводити в просторі перших двох осей. Для середнього значення маргінальності угруповання (OMI = 4,54) рівень значимості становить $p = 0{,}05$, що свідчить про важливу роль обраних змінних середовища для структурування угруповання ґрунтової мезофауни. У результаті RLQ-аналізу й наступної кластерної процедури виявлені три ключових функціональних групи мезопедобіонтів і знайдена роль едафічних факторів у їх просторовому варіюванні.

Ключові слова: ґрунтова мезофауна, екологічна ніша, просторова екологія, екоморфи.

THE SPATIAL VARIATION OF SOIL MESOFAUNA ECOMORPHIC STRUCTURE IN URBAZEM

Kunah O.N.[1], Zhukov A.V.[2], Baljuk Ju.A.[1]

[1]Oles Gonchar Dnipropetrovsk National University, Dnipropetrovsk, Ukraine
[2]Dnipropetrovsk State Agrarian University, Dnipropetrovsk, Ukraine
E-mail: Zhukov_dnepr@rambler.ru

In work the results of studying of the spatial organization of soil urbazem mesofauna are resulted by OMI-analysis methods. Researches are spent to June, 2st, 2011 in Oles Gonchar University botanic garden (earlier – territory of park of J.Gagarin,

Dnepropetrovsk). The investigated range is on distance of 220 m from the corpus № 1 of the DNU in a southeast direction and on distance of 5 m from J.Gagarin's avenue. The polygon consists from 15 transects directed in a parallel direction from the avenue. Everyone transects is made of 7 sampling points. The distance between numbers in range makes 2 m. The left bottom point is accepted as having co-ordinates (0; 0). The site represents artificial forest-park planting. The vegetation has typically forest mesotrophic-megatrophic and mesophilic character (93,33 % – silvants, 46,15 % – mesotrophes, 53,85 % – mesophiles). In each point soil-zoological tests for gathering of soil mesofauna have been made, temperature measurement, electrical conductivity and soil penetration resistance, forest dead leaf layer and herbage height is made. Soil-zoological tests had the size 25×25 sm. In ecological structure of the soil animal community have been found such groups dominant as saprohages, pratants, gygropgiles, mesotrophocoenomorphes, endogeic topomorphes. The measured edafic characteristics have been shown to play an important role in structurization of an ecological niche of mesopedobionts community. The basic trends of structure transformation of the animal community of soil mesofauna are ecotone effect and edafic properties variability caused features of a vegetation cover. The usage of morphological or physiological features of animals for an estimation of degree of specific distinctions is applicable for homogeneous taxonomic or ecological groups possessing comparable characteristics which also can be interpreted ecologically. The soil mesofauna is characterized by high taxonomic and ecological diversitu of forms and compareing which by morphological or physiological criteria it is rather inconvenient. Ecological sense of characteristics in different groups will be not identical, and the basis for their comparison will be inadequate. Therefore we apply to the description of ecological features ecomorphic analysis of soil animals. A.D.Pokarzhevsky et al. (2007) consider the organisation of communities of soil animals at levels of an investigated point, a biogeocenosis, a landscape and regional level. Actually, on the basis of landscape-ecological distribution of species in ecological space their accessory to ecological groups – an ecomorphes is established. Various directions of allocation an ecomorphes at landscape level conditionally are considered independent and form an ecological matrix (in multidimensional space – a multidimensional matrix, or tensor). At level of a biogeocenosis correlation degree the ecomorphes, possibly, will be heigh, therefore soil animals will form local, but functionally significant, groups. The regular ratio an ecomorphes in these functional groups will be reflexion of their organizational structure and an ecological diversity. The obtained data testifies to justice of the come out assumption. It is important to notice that fact that the functional groups allocated in ecological space by means of the RQL-analysis, show regular patterns of spatial variability. Local functional groups are characterised by ecological characteristics which reflects in terms one ecomorphes of property of others, occupying higher hierarchical position. So, it is established that within the studied range, steppe ecomorphes are presented by megatrophes, xerophilous, megatrophocoenomorphes, and mostly phytophags or predatory forms. Meadow and paludal forms are mainly epogeic (paludal) or anecic (meadow), gigrophilous or ultragigrophilous, saprohages. The pioneering complex of destructive loci is presented by functional group which has no accurate coenotic status, but gravitates to steppe type. Such result approaches us to understanding

of mechanisms of transformation of community of soil animals under antropogenic impact. For this purpose it is necessary to return to understanding coenomorphes as indicators of types of circulation of substances and energy flow on A.L.Belgard (1971). In such treatment we observe destruction coenotic system unities of a complex under antropogenic impact, and the functional group appears at us as situational set of species. Obviously, such treatment is hypothetical and demands the further check. However the considered algorithm of gathering of materials and their statistical processing gives the practical tool for the decision of the given problem.

Key words: soil mesofauna, ecological niche, spatial ecology

References

1. Brind'Amour A., D. Boisclair, S. Dray and P. Legendre, Relationships between species feeding traits and environmental conditions in fish communities: A three-matrix approach, Ecological Applications, **21** (2), 363 (2011).
2. Olden J.D., D.A. Jackson, A comparison of statistical approaches for modelling fish species distributions, Freshwater Biology, **47**, 1976 (2002).
3. McGill B.J., B.J. Enquist, E. Weiher, M. Westoby, Rebuilding community ecology from functional traits, Trends in Ecology and Evolution, **21**, 178 (2006).
4. Austen D.J., P.B. Bayley, B.W. Menzel, Importance of the guild concept to fisheries research and management, Fisheries, **19**, 12 (1994).
5. Mouillot D., S. Spatharis, S. Reizopoulou, T. Laugier, L. Sabetta, A. Basset, T. Do Chi, Alternatives to taxonomic-based approaches to assess changes in transitional water communities, Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems, **16**, 469 (2006).
6. Tonn W. M., J. J. Magnuson, M. Rask, J. Toivonen, Intercontinental 1 comparison of small-lake fish assemblages: the balance between local and regional processes, The American Naturalist, **136**, 345 (1990).
7. Zobel M., The relative role of species pools in determining plant species richness: alternative explanation of species coexistence? Trends in Ecology and Evolution, **12**, 266 (1997).
8. Angermeier P.L., M.R. Winston, Local vs regional influences on local diversity in stream fish community of Virginia, Ecology, **79**, 11 (1998).
9. Thuiller W., S. Lavorel, G. Midgley, S. Lavergne, T. Rebelo, Relating plant traits and species distributions along bioclimatic gradients for Leucadendron taxa, Ecology, **85**, 1688 (2004).
10. Santoul F., J. Cayrou, S. Mastrorillo, R. Cereghino, Spatial patterns of the biological traits of freshwater fish communities in south-west France, Journal of Fish Biology, **66**, 301 (2005).
11. Doledec S., D. Chessel, C.J.F. Ter Braak, S. Champely, Matching species traits to environmental variables: a new three-table ordination method, Environ. Ecol. Stat, **3**, 143 (1996).
12. Dray S., N. Pettorelli, D. Chessel, Matching data sets from two different spatial samples, J. Veg. Sci, **13**, 867 (2002).
13. Minden V., S. Andratschke, J. Spalke, H. Timmermann, M. Kleyer, Plant-trait environment relationships in salt marshes: deviations from predictions by ecological concepts, Perspectives in Plant Ecology, Evolution and Systematics, **14**, 183 (2012).
14. Bernhardt-Romermann M., C. Romermann, R. Nuske, A. Parth, S. Klotz, W. Schmidt, J. Stadler, On the identification of the most suitable traits for plant functional trait analyses, Oikos, **117**, 1533 (2008).
15. Calinski T., J. Harabasz, A dendrite method for cluster analysis, Commun. Stat, **3**, 1 (1974).
16. Doledec S., D. Chessel, C. Gimaret-Carpentier, Niche separation in community analysis: a new method, Ecology, **81**, 2914 (2000).
17. Hill M.O., Correspondence analysis: a neglected multivariate Method, J. Roy. Stat. Soc., Ser. C., **23**, 340 (1974).
18. Hill M.O., Reciprocal averaging: an eigenvector method of ordination, J. Ecol., **61**, 237 (1973).

19. Chessel D., J.D. Lebreton, R. Prodon, Mesures symétriques d'amplitude d'habitat et de diversité intra-échantillon dans un tableau espèces-relevés: cas d'un gradient simple, Compte rendu hebdomadaire des séances de l'Académie des sciences, **295**, 83 (1982).
20. Ter Braak C.J.F., Canonical correspondence analysis: A new eigenvector technique for multivariate direct gradient analysis, Ecology, **67**, 1167 (1986).
21. Palmer M.W., Putting things in even better order: the advantages of canonical correspondence analysis, Ecology, 74, 2215 (1993).
22. Pennisi, B.V., M. van Iersel, 3 ways to measure medium EC, GMPro, **22**(1), 46 (2002).
23. Bel'gard A. L. Lesnaja rastitel'nost' jugo-vostoka USSR, 263 s. (Kiev.: Izd-vo KGU, 1950).
24. Tarasov V. V. Flora Dnipropetrovs'koï ta Zaporiz'koï oblastej. Sudinni roslini. Biologoekologichna harakteri-stika vidiv, 276 s. (D.: Vid-vo DNU, 2005).
25. Zhukov O. V. Ekomorfichnij analiz konsorcij rruntovih tvarin, 239 s. (D.: Vid-vo «Svidler A. L.», 2009).
26. The R Foundation for Statistical Computing, R Version 2.12.1 (2010).
27. Medvedev V. V. Tverdost' pochvy, 152 s. (Har'kov. – Izd. KP «Gorodskaja tipografija». – 2009).
28. Pokarzhevskij A.D., Gongal'skij K. B., Zajcev A.S., Savin F.A. Prostranstvennaja jekologija pochvennyh zhivotnyh, 174 s. (M.: Tovarishhestvo nauchnyh izdanij KMK, 2007).
29. Zhukov O. V., Ekomorfi Bel'gard–Akimova ta ekologichni matrici, Ekologija ta noosferologija, 21, № 3–4, 109 (2010).
30. Bel'gard A. L. Stepnoe lesovedenie, 336 s. (M.: Lesnaja promyshlennost', 1971.).

Поступила в редакцию 15.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 127-135.

УДК 635.925

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИАЦИНТОВ В УСЛОВИЯХ БОТАНИЧЕСКОГО САДА ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО

Лысякова Н.Ю., Симагина Н.О, Гурская А.С.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: nsimagina@list.ru

В статье представлен анализ биологических особенностей сортов гиацинтов коллекции Ботанического сада Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Изучен фенологический спектр 27 сортов гиацинтов. Изучена структура мужского и женского гаметофита. Определены показатели фертильности пыльцы.
Ключевые слова: гиацинт, мужской гаметофит, женский гаметофит, фертильность.

ВВЕДЕНИЕ

Гиацинтовые – популярные декоративные растения, используемые для ландшафтных экспозиций в разных регионах. Родоначальник культурных гиацинтов – *Hyacinthus orientalis* L., произрастающий в Иране, Малой Азии, Сирии. В Западную Европу гиацинты были завезены в середине XVI в. Благодаря активной селекционной работе создано более 400 сортов гиацинтов. В настоящее время в Международный справочник регистрации сортов гиацинта включено 170 наименований, из которых промышленно воспроизводят более 60 сортов [1-3].

Вопрос о систематической принадлежности Гиацинтовых остается дискуссионным. В литературе представлен широкий спектр мнений по выделению Гиацинтовых в отдельную таксономическую группу [4-6].

В Ботаническом саду Таврического национального университета имени В.И. Вернадского коллекция гиацинтовых была создана в 2009 г., в настоящее время насчитывает 27 сортов. Для широкого применения гиацинтовых в цветочных композициях ранневесенней флоры ботанических садов и парков Предгорной зоны Крыма необходим детальный анализ морфометрических параметров сортов коллекции. Цель исследования состояла в выявление биологических особенностей сортов гиацинтов в условиях Ботанического сада Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. В задачи исследования входило: определение морфометрических параметров генеративных органов растений, изучение особенностей фенологического развития растений исследуемых сортов, выявление структуры мужского и женского гаметофита гиацинтов, определение фертильности пыльцевых зерен.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились в течение вегетационных периодов 2010 -2013 гг. на территории Ботанического сада Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Фенологические наблюдения проводились по общепринятым методикам [7]. Цитоэмбриологические исследования выполнены в лаборатории Таврического национального университета им. В.И. Вернадского с использованием общепринятых методов [8-10]. Полученные результаты обрабатывали стандартными методами математической статистики [11].

Согласно классификации Тимченко О. [12] исследуемые сорта коллекции Ботанического сада Таврического национального университета им. В.И. Вернадского по окраске цветков были разделены на шесть групп: белые, розовые, красные, синие, сиреневые и фиолетовые, желтые и оранжевые. А так же выделены сорта с простыми и махровыми цветками.

Сорта гиацинтов с белыми цветками:

Карнежи (*Carnegie*) – белый, простой
Аиолос (*Aiolos*) – белый, простой
Антарктика (*Antarctica*) – белый, простой

Сорта гиацинтов с розовыми цветками:

Пинк Перл (*Pink Pearl*) – малиново-розовый, простой
Сплендид Корнелия (*Splendid Cornelia*) – розовый, простой
Фондант (*Fondant*) – светло-розовый, простой
Чайна Пинк (*China Pink*) – розовый, простой
Джипси Куин (*Gypsy Queen*) - розовый, простой
Априкот Пашон (*Apricot Passion*) – розово-белый, простой
Аметист (*Amethyst*) – розовый, простой
Анна Лиза (*Anna Lisa*) – розовый, простой
Леди Дерби (*Lady Derby*) - розовый, простой
Топ Хит (*Top Hit*) – розовый, простой

Сорта гиацинтов с красными цветками:

Холлихок (*Hollyhock*) – красно-малиновый, махровый
Ян Бос (*Jan Boss*) – темно-красный с малиновым оттенком, простой
Вудсток (*Woodstock*) – малиновый, простой

Сорта гиацинтов с синими цветками:

Дельфт Блу (*Delft Blue*) – синий, простой
Остара (*Ostara*) – тёмно – голубой, простой
Блю Джиант (*Blue Giant*) – светло-голубой, простой
Блю Перл (*Blue Pearl*) – синий, простой
Блю Стар (*Blue Star*) – синий, простой
Скай Джэкет (*Sky Jacket*) – светло-голубой, простой

Сорта гиацинтов с сиреневыми и фиолетовыми цветками:

Блю Джекет (*Blue Jacket*) – фиолетовый, простой
Питер Стивенсон (*Peter Stuyvesant*) – светло-фиолетовый, простой
Атлантик (*Atlantic*) – светло-сиреневый, простой

Сорта гиацинтов с жёлтыми и оранжевыми цветками:

Сити оф Гарлем (*City of Haarlem*) – светло-желтый, простой
Еллоу Куин *(Yellow Queen)*- светло – желтый, простой
Джипси Принцесса (Gypsy Princess) – желтый, простой

В коллекции Ботанического сада наибольшее количество сортов гиацинтов представлено в группе с розовой окраской цветков - 9 сортов, наименьшее - в группах гиацинтов с желтыми и оранжевыми цветками (3 сорта), красными цветками (3 сорта). В коллекции Ботанического сада 1 сорт Холлихок (*Hollyhock*) имеет махровые цветки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе исследования в вегетационные периоды у 15 особей каждого сорта измеряли основные морфологические параметры генеративных органов. Установлено, что в группе сортов с белыми цветками наибольшая длина соцветия у сорта *Antarctica* 19,2 см±0,3 см, наименьшая — у сорта *Carnegie* 16,1±0,1 см. Соцветие образовано разным количеством цветков. Выявлено, что наибольшее количество цветков у сорта *Aiolos* 27,3±0,1 шт., наименьшее — у сорта *Carnegie* 17,4±0,1 шт. Самый крупный венчик у сорта *Antarctica* 2,6±0,1 см, наименьшие размеры венчика отмечены у сорта *Carnegie* 1,8±0,1 см. Размеры андроцея и гинецея варьируют в широких пределах. Минимальные значения показателей отмечены у сорта *Carnegie,* максимальные у сорта *Antarctica.*

В группе гиацинтов с розовыми цветками длина соцветия колеблется от 15,3±0,2 до 22,1±0,5 см. Максимальное значение данного показателя отмечено у растений сорта *Splendid Cornelia* и *Gypsy Queen,* а наименьшее — у сорта *Apricot Passion*. Количество цветков в соцветии варьирует в переделах от 11,0±0,1 до 25,0±0,2. Наивысшие показатели характерны для сортов *China Pink* и *Apricot Passion* (Табл. 1).

Таблица 1

Морфометрические параметры генеративных органов растений сортов гиацинтов с розовыми цветками (2010 г.)

Сорт	Длина соцветия, см, *x*±*Sx*	Количество цветков, шт, *x*±*Sx*	Длина венчика, см, *x*±*Sx*	Длина тычинки, см, *x*±*Sx*	Длина пестика, см, *x*±*Sx*
Pink Pearl	17,7±1,0	20,0±0,1	3,2±0,2	2,4±0,1	2,3±0,1
Splendid Cornelia	22,1±0,5	20,0±0,7	2,2±0,1	2,7±0,6	1,4±0,1
Fondant	18,3±0,2	11,1±0,1	2,7±0,2	2,3±0,1	2,2±0,2
China Pink	17,8±0,2	25,0±0,2	3,1±0,2	2,5±0,2	2,3±0,2
Gypsy Queen	21,2±0,1	22,0±0,2	2,9±0,1	3,5±0,1	3,3±0,1
Apricot Passion	15,3±0,2	24,0±0,3	2,5±0,1	2,3±0,1	2,2±0,1
Amethyst	19,0±0,1	14,0±0,2	2,9±0,2	2,5±0,1	2,5±0,1
Anna Lisa	18,7±0,2	13,0±0,2	2,6±0,2	1,7±0,1	1,7±0,1
Top Hit	19,0±0,1	27,0±0,1	2,8±0,1	1,8±0,1	1,8±0,1

Группа сортов гиацинтов, имеющая красную окраску цветка, включает 3 сорта. Длина соцветия варьирует незначительно 22,5±0,3 - 23,0±0,1 см. Количество цветков в соцветии достигает максимального значения у сорта *Jan Boss* 42,0±0,2 шт., а минимального — у сорта *Hollyhock* 24,0±0,3 шт. Длина венчика колеблется от 2,4±0,1 см у сорта *Hollyhock* до 3,0±0,2 см у сорта *Jan Boss.* В ходе исследований выявлено, что особи сорта *Hollyhock* имеют махровые цветки, период цветения наступает позже, чем у других сортов.

Группа сортов гиацинтов с синими цветками в коллекции Ботанического сада Таврического национального университета насчитывает 6 сортов. Длина соцветия наибольшая у сорта *Ostara,* а наименьшая — у сорта *Blue Pearl*. Количество цветков в соцветии варьирует от максимального у сорта *Delft Blue* 41,0±0,3 шт. до минимального у растений сорта *Blue Pearl* 11,0±0,2 шт. Длина венчика изменяется от 2,3 ±0,1 до 3,4±0,1 см. Размер пыльника колеблется от 1,9±0,1 см у сорта *Blue Star* до 3,0±0,1 см у сорта *Blue Pearl.* Наименьшая длина пестика отмечена у сорта *Delft Blue* и *Blue Star* и составляет 1,8±0,1 см, а наибольшая длина пестика выявлена у сорта *Ostara* и составляет 2,7±0,1см.

Группа растений гиацинтов с сиреневыми и фиолетовыми цветками включает 3 сорта. У сорта *Peter Stuyvesant* выявлено наибольшее количество цветков в одном соцветии 42,0±0,1. Средняя длина пестика для особей данной группы сортов составляет 2,0±0,1см, а средняя длина тычинки 2,2±0,2см. В группе гиацинтов с желтыми и оранжевыми цветками длина соцветия составляла 19,7±0,1 см, количество цветков в соцветии от 17,0±0,1 шт. Размер венчика достигал 2,9±0,2 см.

Согласно фенологическим наблюдениям вегетационных периодов 2010, 2011, 2012 гг. установлено, что первыми начинают вегетацию сорта *Woodstock, Lady Derby, Atlantic, Antarctika, Anna Liza,* позже всех вступают в вегетацию сорта *Blue Pearl, Hollyhock, Yellow Queen*. Основной пик начала вегетации для большинства сортов приходиться на 3 декаду марта. Массовое цветение сортов гиацинта коллекции Ботанического сада отмечено в 1 декаду апреля. Конец цветения большинства сортов характерен для второй декады апреля, а у растений сорта *Blue Pearl* в этот период начинается массовое цветение, у сорта *Hollyhock* только начало цветения. В первую декаду мая происходит потеря декоративности растений большинства сортов, но именно в этот период в коллекции начинается массовое цветение сорта *Hollyhock*, что продлевает декоративность коллекции. Биологические особенности сортов гиацинтов, представленных в Ботаническом саду Таврического национального университета имени В.И. Вернадского, позволяют поддерживать декоративность коллекции длительный период.

В ходе исследования установлены цитоэмбриологические характеристики мужского и женского гаметофита растений сортов гиацинтов. Гинецей синкарпный, образован тремя сросшимися плодолистиками. Завязь верхняя 3-х гнездная, имеются септальные нектарники. Зародышевый мешок Scilla-типа.

Пыльник тетроспоронгиатный, интрозный. Стенки пыльника имеют типичное строение. Фиброзный слой более ярко выражен, четко дифференцирован. Средний слой — эфемерный представлен одним рядом клеток. Форма пыльцевого зерна— округлая с многочисленным количеством опертур в экзине.

Установлено, что среднее количество фертильных пыльцевых зерен у исследуемых сортов гиацинтов варьирует в пределах от 53 до 89 %. (Табл. 2.) Наибольшее количество фертильных пыльцевых зерен характерно для сортов группы с желтыми и оранжевыми цветками, наименьшее для сортов группы с белым окрасом. Согласно результатам исследования сорта гиацинтов коллекции Ботанического сада ТНУ можно подразделить на три группы, характеризующиеся фертильностью пыльцевых зерен:
I - низкая фертильность (от 40-60%),
II - средняя фертильность (от 60-80%),
III -высокая фертильность (от 80-100%).

Таблица 2

Фертильность пыльцевых зерен растений сортов гиацинтов

Группы сортов по фертильности пыльцевых зерен	Сорт	Фертильность, %
I	*Ailos*	60
	Blue Pearl	55
	Ostara	53
II	*Delft Blue*	69
	Peter Stuyvesant	64
	Fondant	65
	Gypsy Queen	79
	Top Hit	73
III	*China Pink*	86
	City of Haarlem	89
	Yellow Queen	81
	Amethyst	80

В научной литературе имеются сведения, что у некоторых представителей подкласса *Liliidae*, размеры цветка коррелируют с показателями фертильности [3]. В коллекции сортов гиацинтов Ботанического сада ТНУ наиболее крупные размеры околоцветника характерны для сортов с желтыми и оранжевыми цветками. Установлена статистически достоверная положительная коррелятивная связь между размерами околоцветника и фертильностью пыльцы. Коэффициент корреляции для группы сортов с желтыми и оранжевыми цветками составил 0,98±0,01; сортов с белыми цветками r = 0,96±0,01; сортов с розовыми цветками r = 0,96±0,01; сортов с синими цветками r = 0,88±0,01; сортов с сиреневыми и фиолетовыми цветками r = 0,98±0,01. Установлено, что уменьшение размеров цветка сопровождается уменьшением процента фертильности пыльцевых зерен и увеличением количества деформированных пыльцевых зерен.

Изучение характеристик мужского гаметофита имеет важное теоретическое и практическое значение. В селекционных работах по гибридизации развитие пыльцы, её свойства в значительной степени определяют успех скрещиваний. Для

исследования жизнеспособности пыльцевых зерен сортов гиацинта были выбраны сорта каждой группы окраски цветка. Согласно полученным результатам было установлено, что наиболее благоприятной средой для прорастания пыльцевых зерен является 10% раствор сахарозы. На среде, содержащей 5%-й раствор сахарозы, было выявлено в два раза меньше проросших пыльцевых зерен (Табл. 3). Установлена статистически достоверная положительная коррелятивная связь между фертильностью пыльцевых зерен и их способностью к прорастанию пыльцевой трубки. Коэффициент корреляции составил 0,87+0,01. Полученные цитоэмбриологические характеристики мужского гаметофита имеют практическое значение для последующих селекционных работ.

Таблица 3

Количество проросших пыльцевых зерен растений сортов гиацинтов в различных вариантах эксперимента

Сорт	Количество проросших пыльцевых зерен, *x±Sx*			
	контроль	5% сахарозы	10% сахарозы	15% сахарозы
Delft Blue	6,3±0,1	15,8±0,4	35,2±0,1	5,5±0,2
Blue Jacket	5,2±0,2	-	41,1±0,4	8,4±0,2
City of Haarlem	9,4±0,3	21,8±0,2	46,2±0,3	10,2±0,1
Ailos	3,6±0,4	-	30,7±0,3	-
Amethyst	5,3±0,2	24,4±0,1	40,5±0,1	6,2±0,3

Особый интерес представляет сравнительная характеристика сортов по характеру наследования основных морфометрических и цитоэмбриологических параметров. Установлено, что у растений в группе сортов с цветком розового окраса диаметр пыльцевых зерен родительских форм меньше, чем у сорта *Apricot Passion* и *Pink Pearl* (Табл. 4**).**

Таблица 4

Диаметр пыльцевых зерен родительских форм и сортов гиацинтов коллекции Ботанического сада ТНУ им. В.И.Вернадского

Apricot Passion мкм, *x±Sx*	*Blue Star (родительская форма)* мкм, *x±Sx*	*Pink Pearl* мкм, *x±Sx*	*Blue Pearl (родительская форма)* мкм, *x±Sx*
5,50±0,3	4,13±0,1	5,25±0,1	4,25±0,3
5,25±0,3	4,37±0,2	5,37±0,3	4,37±0,3
5,62±0,1	4,25±0,1	5,62±0,1	4,37±0,2
5,37±0,1	4,37±0,2	5,50±0,2	4,25±0,1
5,37±0,2	4,12±0,1	5,37±0,1	4,12±0,4
5,25±0,2	4,12±0,2	5,25±0,2	4,12±0,3
5,62±0,2	4,25±0,3	5,62±0,3	4,25±0,3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучен фенологический спектр сортов гиацинтов коллекции Ботанического сада ТНУ им. В.И. Вернадского. Установлено, что первыми начинают вегетацию сорта *Woodstock, Lady Derby, Atlantic, Antarctika, Anna Liza*, позже всех вступают в вегетацию сорта *Blue Pearl, Hollyhock, Yellow Queen*.
2. Гинецей синкарпный, образован тремя сросшимися плодолистиками. Завязь верхняя 3-х гнездная, имеются септальные нектарники. Зародышевый мешок Scilla-типа.
3. Пыльник тетроспоронгиатный, интрозный. Стенки пыльника имеют типичное строение. Фиброзный слой более ярко выражен, четко дифференцирован. Средний слой — эфемерный представлен одним рядом клеток. Форма пыльцевого зерна— округлая с многочисленным количеством опертур в экзине.
4. Установлено, что пыльцевые зерна сортов *Apricot Passion* и *Pink Pearl* крупнее, чем у родительских форм *'Blue Star'* и *'Blue Pearl'*.
5. Выявлено, что самый низкий показатель фертильности пыльцевых зерен характерен для особей сортов группы с белыми цветками, а наибольшие - для особей сортов группы гиацинтов с жёлтыми и оранжевыми.

Список литературы

1. Зброшко И. Выгонка гиацинтов / И. Зброшко. - М: Академия, 2000г.-87с.
2. Speta F.: Die verwandtschaftlichen Beziehungen von Brimeura Salisb.: Ein Vergleich mit den Gattungen Oncostema Rafin., Hyacinthoides Medic. und Camassia Lindl. (Hyacinthaceae). Phyton (Horn) 26, 1987, S. 247—310.
3. Dashwood M., Mathew B. Hyacintaceae – little blue bulbs // Plant- Bulletin Vol. 11, 2005. –P.123-134.
4. Mosyakin S., Fedoronchuk M. Vascular plants of Ukraine: a nomenclatural checklist // Kiev: I.B. of M.G. Kholodny, 1999. – 346 p.
5. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов. –Л.:Наука, 1987.- 478 с.
6. Флора Европейской части СССР / под. ред. Федорова.Ан.А.—Л.: Наука,1976. –Т.2
7. Бейдеман И.Н. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ / И.Н. Бейдеман - Новосибирск: Наука, 1974.- 155с.
8. Барыкина Р.П. Основы микротехнических исследований в ботанике. Справочное руководство / Р.П. Барыкина, Т.Д. Веселова, А.Г. Девятов. - М.: Наука, 2000.-125 с.
9. Паушева З.П. Практикум по цитологии растений / З. П. Паушева.- М.: Колос, 1970.- 255 с.
10. Прозина М.Н. Ботаническая микротехника /М.Н. Прозина. – М., 1960.- 139 с.
11. Лакин Т.Ф. Биометрия / Т.Ф. Лакин – М.: Высшая школа, 1980. – 293 с.
12. http://moisad.ua/lukovichnye-i-klubnevye-tsvety/giatsint-tsvetok-vesennih-dozhdey.html

Лисякова Н.Ю. Біологічні особливості гіацинтів в умовах Ботанічного саду Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського / Н.Ю. Лисякова, Н.О.Симагина, А.С. Гурська // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 127-135.

У статті представлений аналіз біологічних особливостей сортів гіацинтів колекції Ботанічного саду Таврійського національного університету імені В.І. Вернадського. Вивчено фенологічний спектр 27 сортів гіацинтів. Вивчена структура чоловічого і жіночого гаметофиту. Встановлені показники фертильності.

Ключові слова: гіацинт, чоловічий гаметофит, жіночий гаметофит, фертильність.

BIOLOGICAL PECULIARITIES OF HYACINTHS IN THE CONDITIONS OF THE BOTANICAL GARDEN OF TAURIDA NATIONAL V.I. VERNADSKY UNIVERSITY

Lysyakova N.Yu., Simagina N.O., Gurskaya A.S.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: nsimagina@list.ru

In the article the analysis of biological features of hyacinths sorts of the Botanical garden of the Taurida National V. I. Vernadsky University is presented. The collection of hyacinths was created in 2009. Now it consists of 27 hyacinths sorts. According to classification of Timchenko O. the investigated sorts of collection of the Botanical garden were divided by colouring of flowers on six groups: white, pink, red, dark blue, lilac and violet, yellow and orange. Also sorts were selected on groups with simple and double flowers.

The investigation was fulfilled during vegetation period of 2010-2013years on the territory of Botanical garden of the Taurida National V. I. Vernadsky University. For analysis we used generally accepted methods.

The phenological spectrum of 27 sorts of hyacinths were studied. It was revealed that the first sorts wich began vegetation are Woodstock, Lady Derby, Atlantic, Antarctika, Anna Liza, later than all 3 sorts of Blue Pearl, Hollyhock, Yellow Queen.

It was established that morphometric parameters have not changed by years of plants of different sorts, that testifies to the of high quality cleanness of the investigated material.

It is set that The middle amount of fertility of pollen grains at the investigated sorts of hyacinths varies from 53 to 89 %. The most of fertility of pollen grains characteristically for the sorts of group with yellow and orange flowers, the least for the sorts of group with white flowers. According to results of investigation the sorts of hyacinths collection of the Botanical garden of TNU are possible to subdivide into three groups, differentiating fertility of pollen grains:

1. low fertility (40-60%),
2. middle fertility (60-80%),
3. high fertility (80-100%)

It was established high positive cross-correlation dependence of sizes of flower and fertility of pollen. It was revealed that diminishing of sizes of flower is accompanied by diminishing of percent of fertility of pollen grains and increase of amount of the deformed pollen grains. It was revealed that size of pollen grain are bigger at sorts Apricot Passion and Pink Pearl than at parents form Blue Star и Blue Pearl.

Key words: hyacinth, male gametophyte, female gametophyte, fertility.

References

1. Zbroshko I. Vugonka hyacinths. – M., 2000г.-87p.
2. Speta F. Die verwandtschaftlichen Beziehungen von Brimeura Salisb.: Ein Vergleich mit den Gattungen Oncostema Rafin., Hyacinthoides Medic. und Camassia Lindl. (Hyacinthaceae). Phyton (Horn) 26, 1987, S. 247—310.
3. Dashwood M., Mathew B. Hyacintaceae – little blue bulbs // Plant- Bulletin Vol. 11, 2005. –P.123-134.
4. Mosyakin S., Fedoronchuk M. Vascular plants of Ukraine: a nomenclatural checklist.- Kiev, 1999. – 346 p.
5. Tahtadjan A.L. System of magnoliophytes. –Л.:Наука, 1987.-437p.
6. Flora of Europian part USSR, II / editor Fedorov An.A.—L.,1976.- 340 p.
7. Beideman I.N. Method of studing of fenology of plants and plan communities, 1974.- 155c.
8. Barukina R.P. Base of microtechnic investigation in botany.- M., 2000.-125 p.
9. Pausheva Z.P. Practicum of cytology of plant.- M., 1970.- 255 p .
10. Prosina M.N.Botanical microtechnik – M., 1960.- 139 p.
11. Lakin T.F. Biometriya.– M., 1980. – 293 p.
12. http://moisad.ua/lukovichnye-i-klubnevye-tsvety/giatsint-tsvetok-vesennih-dozhdey.html

Поступила в редакцию 27.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 136-143.

УДК 612.821

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЛИЧНОСТНЫМИ ЭМПАТИЙНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И РЕАКТИВНОСТЬЮ СЕНСОМОТОРНОГО РИТМА ПРИ НАБЛЮДЕНИИ ЗА БИОЛОГИЧЕСКИМ ДВИЖЕНИЕМ

Махин С.А., Орехова Л.С., Макаричева А.А., Павленко В.Б.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: smakhin@inbox.ru

В статье представлено пилотажное исследование взаимосвязи между личностными эмпатийными характеристиками и реактивностью сенсомоторного ритма при наблюдении за движением в контексте концептуальных представлений о функциональной роли системы «зеркальных нейронов». Продемонстрирована статистически значимая корреляция между индивидуальным уровнем развития «рационального канала эмпатии» (опросник эмпатии В.В. Бойко) и степенью десинхронизации ЭЭГ в правом центральном отведении в альфа- и бета1-диапазонах, а также между интегральным баллом эмпатии (опросник эмпатии И.М. Юсупов) и величиной падения мощности ЭЭГ в правом полушарии в бета1-диапазоне.
Ключевые слова: эмпатия, электроэнцефалограмма, сенсомоторный ритм, мю-ритм, роландический бета-ритм, система «зеркальных нейронов».

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в научной среде стала широко обсуждаться точка зрения о том, что система «зеркальных нейронов» (СЗН) может быть связана не только с низкоуровневым сенсомоторным уровнем восприятия других биологических агентов, но и с рядом вышележащих социально обусловленных способностей, обеспечивающих эффективность социального взаимодействия между отдельными людьми [1]. Одной из них является способность человека к эмпатии, которая определяется как способность понимать и отвечать на эмоциональные переживания другого человека. На эмпирическом уровне описания этот психологический конструкт можно обозначить как индивидуально переживаемое ощущение схожести между своими собственными чувствами и чувствами другого человека. На поведенческом уровне эмпатию можно определить как взаимодействие между двумя людьми, где один из них разделяет и переживает чувства другого.

В качестве одного из нейрофизиологических коррелятов активности СЗН стали использовать явление реактивности сенсомоторного ритма (мю-ритм, роландический альфа-ритм) ЭЭГ при наблюдении за биологическим движением, т.е. движением субъекта, а не объекта действия [2]. Известно, что в состоянии функционального покоя нейроны сенсомоторной коры разряжаются синхронно, что позволяет регистрировать высокоамплитудные ЭЭГ-волны в альфа-диапазоне (8-13 Гц) на поверхности кожи

головы в центральных отведениях. Мю-ритм по частотным характеристикам схож с классическим альфа-ритмом, но с наибольшей амплитудой регистрируется в области моторной и соматосенсорной коры в регионах, соответствующих расположению электродов С3 и С4. [3]. Иногда локальные максимумы амплитуд мю-ритма смещены ближе к теменным областям.

С активацией СЗН также связывают десинхронизацию ЭЭГ в центральных отведениях в полосе бета-частот. Роландические бета-ритмы могут быть зафиксированы как спонтанная активность в сенсомоторных зонах (С3, Cz, С4) и имеют частоту около 20 Гц. При этом их нельзя рассматривать как субгармонику колебаний мю-ритма, т.к они имеют различные источники генерации: если для мю-ритма это постцентрально расположенная соматосенсорная кора, то роландический бета-ритм генерируется прецентральной моторной корой [4]

В критическом обзоре о взаимосвязи между эмпатией и СЗН Бейрд и соавт. [5] заключили, что функционирование отдельных компонентов индивидуальной способности к эмпатии может обеспечиваться работой отличных нейронных сетей, связанных с СЗН в различной степени. Способность к эмпатии у отдельного индивида имеет сложную структуру, включающую отличные содержательно и структурно компоненты, а также может варьировать в зависимости от предметной направленности. Поэтому неудивительно, что в зависимости от психологических инструментов, применявшихся для диагностики индивидуальных эмпатийных характеристик, а также использованных экспериментальных парадигм исследователи получали если и не противоречащие, то слабо коррелирующие между собой результаты.

В связи с вышесказанным было принято решение провести собственное исследование взаимосвязи между личностными эмпатийными характеристиками и реактивностью мю-ритма ритма с учетом содержательных и структурных особенностей эмпатии, с одной стороны, а также альфа-подобного и высокочастотного (бета1) компонентов сенсомоторного ритма, с другой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В серии экспериментов с использованием анализа ЭЭГ было обследовано 15 здоровых взрослых испытуемых возрастом от 18 до 25 лет. ЭЭГ регистрировалась на 24-канальном энцефалографе «Нейрон-Спектр» в диапазоне частот от 1 до 30 Гц. Для записи и анализа ЭЭГ использовалась компьютерная программа «EEG Mapping 3». Ввод сигналов в компьютер осуществлялся с частотой квантования 200 Гц по каждому из каналов. Для регистрации ЭЭГ применяли 19 монополярных отведений (в качестве референтного использовались объединенные электроды на мочках ушей), расположенных в соответствии с международной схемой 10-20.

Для измерения личностной эмпатии использовались два психологических опросника, один из которых рассматривает эмпатию в структурном контексте («Диагностика уровня эмпатических способностей», автор В.В. Бойко) [6], а второй – в содержательном («Диагностика уровня поликоммуникативной эмпатии», автор И.М. Юсупов) [7].

Методика В.В. Бойко включает в себя шесть шкал, соответствующих отдельным структурным компонентам («каналам») эмпатии:

1) рациональный канал эмпатии характеризует направленность внимания, восприятия и мышления человека на понимание сущности любого другого человека, на его состояние, проблемы и поведение;

2) змоциональный канал эмпатии фиксируется способность эмпатирующего входить в эмоциональный резонанс с окружающими - сопереживать, соучаствовать;

3) интуитивный канал эмпатии позволяет человеку предвидеть поведение партнеров, действовать в условиях дефицита исходной информации о них, опираясь на опыт, не находящийся в данный момент в сфере сознания;

4) установки, способствующие или препятствующие эмпатии (эффективность эмпатии снижается, если человек старается избегать личных контактов, считает неуместным проявлять любопытство к другой личности, убедил себя спокойно относиться к переживаниям и проблемам окружающих);

5) проникающая способность в эмпатии расценивается как важное коммуникативное свойство человека, позволяющее создавать атмосферу открытости и доверительности;

6) идентификация как умение понять другого на основе сопереживаний, постановки себя на место партнера; в основе идентификации легкость, подвижность и гибкость эмоций, способность к подражанию.

Опросник И.М. Юсупова позволяет диагностировать выраженность эмпатийного отношения в зависимости от его предметной направленности и содержит шесть диагностических шкал, выражающих отношение к родителям, животным, старикам, детям, героям художественных произведений, знакомым и незнакомым людям.

В контексте нашего исследования анализировалась динамика изменения амплитуда ЭЭГ в диапазоне альфа- (8-13 Гц) и бета1-ритмов (13-20 Гц) в отведениях С3 и С4 при выполнении испытуемыми последовательно двух задач. Вначале испытуемые наблюдали в течение 30 секунд за видеоизображением компьютерной мыши, неподвижно лежащей на столе. Затем на экране наблюдения появлялась рука экспериментатора, которая захватывала мышь и совершала круговые движения по часовой стрелке с переменной скоростью в течение следующих 30 секунд. До проведения описанной части эксперимента испытуемый совершал круговые движения мышью самостоятельно (также на протяжении 30 секунд), а непосредственно перед выполнением двух последовательных задач на наблюдение находился в расслабленном состоянии с закрытыми глазами для достижения оптимального психофизиологического состояния.

В качестве примера динамики амплитуды ЭЭГ при переходе от состояния с закрытыми глазами к наблюдению за неподвижной мышью и далее за действиями экспериментатора приведем наиболее характерные результаты ЭЭГ-картирования для одного из испытуемых (рис. 1).

Как видно из представленного рисунка, в состоянии с закрытыми глазами регистрировалась наиболее высокая амплитуда электрической активности в альфа-диапазоне в затылочных и центральных отведениях, в то время как бета-активность фокусировалась главным образом в центральных отведениях, преимущественно в левом полушарии. При переходе к задаче наблюдения за неподвижно лежащей компьютерной мышью происходила закономерная десинхронизация альфа-ритма, но

при этом становилась заметной активность сенсомоторного мю-ритма под центральными электродами С3 и С4 как в альфа-, так и в бета-диапазоне. При наблюдении за круговыми движениями руки экспериментатора полностью десинхронизировалась активность высокочастотного компонента сенсомоторного ритма в бета-диапазоне, в то время как альфа-активность заметно падала в правом полушарии, но росла в левом.

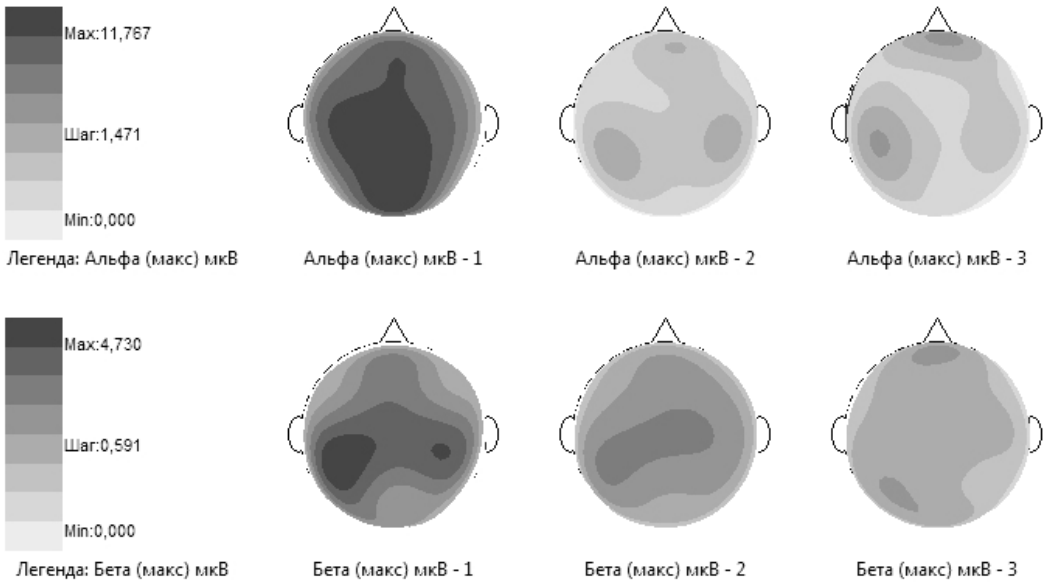


Рис. 1. Динамика усредненной амплитуды альфа- и бета-ритмов испытуемого И.В. в ходе выполнения трех последовательных экспериментальных серий. Первая серия – глаза закрыты; вторая – наблюдение за неподвижной компьютерной мышью; третья – наблюдение за передвижениями мыши, которые выполняет другой человек.

Продемонстрированный паттерн ЭЭГ-активности наглядно показывает сложность нейрональных процессов, которые отражаются в динамике активности сенсомоторного ритма, и указывает на то, что его альфа- и бета-компоненты ведут себя специфично и изменяются не всегда однонаправлено в ходе выполнения человеком использованных экспериментальных задач.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Корреляционный анализ между величиной падения амплитуды мю-ритма в альфа- и бета-диапазоне и оценками испытуемых по шкалам опросников на эмпатию выявил следующие коэффициенты корреляции, представленные в табл. 1.

Более высокие оценки по шкале «рациональный канал эмпатии» из опросника Бойко статистически чаще сочетались с более выраженной реакцией десинхронизации сенсомоторного ритма в альфа- и бета-диапазоне в центральном отведении С4. Что

интересно, подобная корреляция была найдена в том же отведении и для шкалы общей эмпатии из опросника Юсупова, но лишь с высокочастотным компонентом сенсомоторного ритма.

Таблица 1.

Ранговые корреляции Спирмена между величиной падения амплитуды ЭЭГ в отведениях С3 и С4 в альфа- и бета-диапазоне и оценками по шкалам эмпатии из опросников В.В. Бойко и И.М. Юсупова.

	С3 [Альфа]	С4 [Альфа]	С3 [Бета1]	С4 [Бета1]
Опросник В.В. Бойко				
Рациональный канал	-0,24	-0,35*	-0,21	-0,36*
Эмоциональный канал	-0,15	0,02	0,09	-0,03
Интуитивный канал	-0,12	-0,18	-0,13	-0,02
Установки к эмпатии	0,14	0,23	0,26	0,08
Проникающая способность	0,18	0,04	-0,16	-0,21
Идентификация	0,21	0,04	0,05	0,12
Общая эмпатия	-0,06	-0,03	-0,07	0,01
Опросник И.М. Юсупова				
Эмпатия с родителями	0,22	0,24	0,30	-0,16
Эмпатия с животными	-0,02	-0,01	0,19	-0,15
Эмпатия со стариками	-0,28	-0,26	-0,17	0,07
Эмпатия с детьми	0,28	0,10	0,16	-0,19
Эмпатия с героями худож. произведений	-0,01	-0,09	-0,05	-0,08
Эмпатия с незнакомцами	-0,01	-0,03	-0,07	-0,26
Общий балл эмпатии	0,13	-0,02	0,12	-0,34*

Примечание. Отмеченные символом "*" корреляции значимы на уровне $p < 0,05$.

Показательно, что значимые корреляции с активностью ЭЭГ были найдены исключительно для правого полушария. В этом смысле полученные результаты перекликаются с достаточно устоявшимися представлениями об особой роли мозговых структур именно правого полушария при выполнении испытуемыми задач на понимание намерений других людей [8].

Согласно "концепции подражания" [9, 10], реакция десинхронизации мю-ритма в ответ на наблюдение указывает на явление "моторного резонанса", когда человек непроизвольно на уровне телесных ощущений в редуцированной форме склонен повторять наблюдаемые действия других людей. И, следуя логике обнаруженных корреляций, мы можем подтвердить, что склонность индивида к переживанию явления моторного резонанса может действительно служить одной из биологических

предпосылок большей развитости определенных эмпатических характеристик, а именно направленности внимания, восприятия и мышления на понимание сущности другого человека, что переживается как интерес к другим людям.

В некоторой степени на это указывает и корреляция с общим уровнем эмпатии опросника Юсупова. Специфика опросника заключается в изучении отдельных предметных областей, на которые могут быть направлены эмпатические переживания тестируемых. И хотя значимых корреляций с отдельными шкалами найдено не было, общий балл, включающий сумму по каждой из шкал, продемонстрировал статистически достоверную связь с активностью высокочастотного компонента сенсомоторного ритма.

Принимая во внимание относительно небольшое количество испытуемых, следует с осторожностью интерпретировать экспериментальные данные. Однако смысловое единообразие найденных корреляций для двух отличных психодиагностических методик может служить дополнительным подтверждением значимости полученных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Статистический анализ позволил нам обнаружить значимые корреляции между индивидуальным уровнем развития «рационального канала эмпатии» (опросник эмпатии В.В. Бойко) и степенью десинхронизации ЭЭГ в правом центральном отведении в альфа- и бета1-диапазонах, а также между интегральным баллом эмпатии (опросник эмпатии И.М. Юсупов) и величиной падения мощности ЭЭГ в центральном отведении правого полушарии в бета1-диапазоне. Полученные данные свидетельствует в пользу предположения, что отдельные аспекты личностной эмпатии неоднозначно связаны с активностью индивидуальной системы «зеркальных нейронов» (маркером которой является реактивность сенсомоторного ритма), а результаты исследований чувствительны к диагностическим инструментам, которые предназначены для измерения данного психологического конструкта. При этом реактивность сенсомоторного ритма следует рассматривать с учетом как классического альфа-частотного компонента, так и более высокочастотного бета1-компонента.

Список литературы

1. Gallese V. Before and below ‘theory of mind’: embodied simulation and the neural correlates of social cognition / V. Gallese // Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci. – 2007. – Vol. 362(1480). – P. 659–669.
2. Oberman L. M. EEG evidence for mirror neuron dysfunction in autism spectrum disorders / L. M. Oberman, E. M. Hubbard, J. P. McCleery [et al.] // Cognitive Brain Research. – 2005. – Vol. 24. – P. 190–198.
3. Niedemeyer E. The normal EEG of the waking adult / E. Niedermeyer, da Silva F. Lopes [eds.] // Electroencephalography, husk principles, clinical applications and related fields. – Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore MD, 1999. – P. 149–173.
4. Salmelin R., Hari R. Spatiotemporal characteristics of sensorimotor neuromagnetic rhythms to thumb movement / R. Salmelin, R. Hari // Neuroscience. – 1994. – Vol. 60, No 2. – P. 537-550.
5. Baird A.D. Mirror neuron system involvement in empathy: a critical look at the evidence / A.D.Baird, I.E. Scheffer, S.J. Wilson // Social Neuroscience. – 2011. Vol. 6, No 4. – P. 327-335.

6. Райгородский Д.Я. Практическая психодиагностика. Методики и тесты. Учебное пособие. / Д.Я. Райгородский. – Самара: Бахрах, 1998. – 672 с.
7. Дерманова И.Б. Диагностика эмоционально-нравственного развития / И.Б.Дерманова. – СПб.: Речь, 2002. – 176 с.
8. Saxe R. Reading minds versus following rules: Dissociating theory of mind and executive control in the brain / R. Saxe, L.E. Schulz, Y.V. Jiang // Social Neuroscience. – 2006. – Vol.1. – P. 284–298.
9. Goldman A. Simulating Minds: The Philosophy, Psychology, and the Neuroscience of Mindreading / A. Goldman. – New York: Oxford University Press, 2006. – 376 p.
10. Decety J. The power of simulation: Imagining one's own and other's behaviour / J. Decety, J. Grezes // Brain Research. – 2006. – Vol. 1079. P. 4-14.

Махін С.А. Взаємозв'язок між особистісними емпатійними характеристиками і реактивністю сенсомоторного ритму при спостереженні за біологічним рухом / С.А. Махін, Л.С. Орехова, Г.О. Макарічева, В.Б. Павленко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 136-143.
У статті представлено пілотажне дослідження взаємозв'язку між особистісними емпатійними характеристиками і реактивністю сенсомоторного ритму при спостереженні за рухом у контексті концептуальних уявлень про функціональну роль системи «дзеркальних нейронів». Продемонстровано статистично значущу кореляцію між індивідуальним рівнем розвитку «раціонального каналу емпатії» (опитувальник емпатії В.В. Бойко) і ступенем десинхронізації ЕЕГ у правому центральному відведенні в альфа- і бета1-діапазонах, а також між інтегральним балом емпатії (опитувальник емпатії І.М. Юсупов) і величиною падіння потужності ЕЕГ у правій півкулі в бета1-діапазоні.
Ключові слова: емпатія, електроенцефалограма, сенсомоторний ритм, мю-ритм, роландічний бета-ритм, система «дзеркальних нейронів».

CORRELATION BETWEEN INDIVIDUAL'S EMPATHY PROPERTIES AND SENSORIMOTOR RHYTHM REACTIVITY TO BIOLOGICAL MOVEMENT OBSERVATION

Makhin S.A., Orekhova L.S., Makarisheva A.A., Pavlenko V.B.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: smakhin@inbox.ru

The article presents the preliminary results of the study aimed at finding the hypothesized interconnection between individual's different empathy properties and reactivity of sensorimotor (mu-) rhythm when observing biological movement. The analysis is done in the context of the concept of mirror neuron system. The phenomenon of my-rhythm desynchronization while watching intentional biological movement has recently been taken as a possible marker of individual's mirror neuron system activity. Hence we have chosen to record it under relevant experimental conditions but decided to analyze not only the traditionally studied alpha activity over sensorimotor cortex, but also the lower beta frequency band (14-20 Hz) which was shown in a few studied to be also sensitive to watching other people move. The empathic properties were diagnosed with the help of two questionnaires. The questionnaire by V. Boyko measures six structural components (channels) of empathy: rational channel, emotional channel, intuitive channel, attitudes favoring empathy, penetration capability, and identification. The questionnaire by I.

Yusupov helps to diagnose individual's level of empathy in regard to parents, animals, elderly, children, literature protagonists, acquaintances and strangers. The analysis of EEG activity was done for central leads C3-C4 in alpha (8-13 Hz) and beta1 (14-20 Hz) frequency bands. The subjects (15 students aged 18-25 years of both sexes) first observed the webcam video of a computer mouse lying still on a table (baseline condition). Then they watched a hand of another person appear and move the mouse in circles. We measured the ratio of EEG amplitude change for alpha and beta1 during observation of another person's hand movements to the baseline condition. Statistical analysis helped us find significant correlations between the subjects' score at empathy rational channel (Boyko's questionnaire) and the strength of EEG desynchronization under right central lead in alpha and beta1 frequency bands, as well as between the integral empathy score (Yusupov's questionnaire) and EEG power decrease only in beta1 band again under right central lead. The results testify to the hypothesis that single components of empathy might be dependant on different neural networks some of which are related to the mirror neuron system while others are not. Besides, in the context of EEG studies of mirror neuron system, it appears seminal to take into account both alpha and lower beta frequency activity over sensorimotor cortex because under some circumstances the Rolandic beta might demonstrate mirror neuron activity while alpha will not.

Key words: empathy, EEG, sensorimotor rhythm, mu-rhythm, Rolandic beta-rhythm, mirror neuron system.

References

1. Gallese V., Before and below 'theory of mind': embodied simulation and the neural correlates of social cognition, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci*., **362,** 659 (2007).
2. Oberman L.M., Hubbard E.M., McCleery J.P. [et al.], EEG evidence for mirror neuron dysfunction in autism spectrum disorders, *Cognitive Brain Research*, **24**, 190 (2005).
3. Niedemeyer E., Lopes da Silva, The normal EEG of the waking adult, *Niedermeyer E., Electroencephalography, husk principles, clinical applications and related fields*, 149, (Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore MD, 1999).
4. Salmelin R., Hari R., Spatiotemporal characteristics of sensorimotor neuromagnetic rhythms to thumb movement, *Neuroscience*, **60**, 537 (1994).
5. Baird A.D., Scheffer I.E., Wilson S.J., Mirror neuron system involvement in empathy: a critical look at the evidence, *Social Neuroscience*, **6**, 327 (2011).
6. Raygorodskiy D.Ya. Prakricheskaya psikhodiagnostika. Metodiki i testy. Uchebnoe posobie / D.Ya. Raygorodskiy. - Samara: Bakhrakh, 1998. - 672 p.
7. Dermanova I.B. Diagnostika emotsionalno-nravstvennogo razvitiya / I.B. Dermanova. - SPb.: Rech, 2002. - 176 p.
8. Saxe R., Schulz L.E., Jiang Y.V., Reading minds versus following rules: Dissociating theory of mind and executive control in the brain, *Social Neuroscience*, **1**,.284 (2006).
9. Goldman A. *Simulating Minds: The Philosophy, Psychology, and the Neuroscience of Mindreading*, 376 p. *(*New York: Oxford University Press, 2006).
10. Decety J., Grezes J., The power of simulation: Imagining one's own and other's behaviour, *Brain Research*, **1079**, 4 (2006).

Поступила в редакцию 17.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 144-151.

УДК 574.58:62-757.7:627.25(262.5)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕРИФИТОНА С МАКРООБРАСТАНИЙ ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ РЕКРЕАЦИОННОЙ ЗОНЫ СЕВАСТОПОЛЯ (ЧЁРНОЕ МОРЕ)

Муравьева И.П., Миронова Т.О.

ИнБЮМ им. А.О.Ковалевского НАН Украины, Севастополь, Украина
E-mail: imuraveva@mail.ru

В статье приведены данные по химическому составу (белок, углеводы, липиды и нефтяные углеводороды) перифитона с макрообрастаний гидротехнических сооружений пляжей бухт Песочной и Казачьей. Химический состав перифитона б. Песочной отличается более высоким содержанием белка и липидно-углеводородного комплекса (в основном за счёт липидов), что может свидетельствовать о более экологически благополучной обстановке на пляже б. Казачьей. Отмечено, что концентрация нефтяных углеводородов в перифитоне обеих бухт примерно одинаковая.
Ключевые слова: гидротехнические сооружения, перифитон, белки, липиды, углеводы, нефтяные углеводороды.

ВВЕДЕНИЕ

Береговая линия прибрежных городов, как правило, занята разнообразными гидротехническими сооружениями, которые являются дополнительным субстратом для поселения морских организмов. Было отмечено, что в условиях хорошего водообмена на искусственных сооружениях поселяются фитоценозы, близкие по составу к природным каменистым субстратам [1].

Существует довольно распространенная точка зрения, что перифитон – это группировка в основном микроскопических организмов [2]. Кроме того, в состав перифитона как физического образования включают органический матрикс (слизь), детрит, неорганические частицы [3, 4]. С участием микроперифитона происходят основные процессы трансформации загрязняющих органических веществ, источниками которых могут быть, например, сточные воды. В прибрежных морских наносах было отмечено, в частности, увеличение концентрации белков, липидов, углеводов в районе периодического сброса бытовых стоков [5]. Известно, что загрязнение морской среды нефтью даже в малых концентрациях может способствовать продуцированию морскими организмами определенных углеводородов (УВ). Некоторые количества УВ образуются в воде или поступают в нее в результате выделений растительными и животными организмами и их посмертного разложения. В результате этого в акваториях, подверженных нефтяному загрязнению, образуются автохтонные УВ “вторично-биогенного” происхождения. Все эти процессы создают современный углеводородный фон,

иногда даже превышающий величину ПДК [6]. В объектах морской среды под действием физических, химических и биологических процессов происходит быстрая трансформация нефтепродуктов [7].

Для изучения органических веществ перифитона были выбраны мелководные пляжи бухт Песочной и Казачьей. Здесь в частности происходит переход органических веществ с береговых естественных и искусственных структур в море. Пляжи Севастополя как часть рекреационной зоны испытывают основную антропогенную нагрузку летом. Пляж «Песочный» имеет песчаное дно с отдельными каменистыми включениями. Здесь также находятся элементы гидротехнических сооружений в виде трубы аварийного канализационного коллектора, закрытой бетонным корпусом и малые пирсы, на стенках которых поселяются организмы обрастаний. В качестве контрольного был выбран пляж б. Казачьей, который имеет илисто-песчаное дно также с отдельными каменистыми включениями. На небольшом (около 20 м) отдалении от берега возвышается фрагмент бетонной стены размером 2х3 м, который мы отнесли к гидротехническим сооружениям.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

С июня по август 2013 г. было отобрано 10 проб перифитона с обрастаний гидротехнических сооружений. Современная классификация водорослей из обрастаний указана по [8, 9, 10]. В отобранных пробах определяли содержание основных классов органических веществ – белков, липидов, углеводов, а также содержание нефтяных углеводородов.

С бетонных стенок гидротехнических сооружений пробы обрастаний отбирались ручным скребком в приповерхностном горизонте 0 – 0,3 м. В лаборатории для получения микроперифитона помещали по 100 г сырой массы обрастаний в химический стакан, заливали дистиллированной водой и интенсивно перемешивали стеклянной палочкой в течение 10 минут. Полученную взвесь фильтровали через мельничный газ № 55 и отстаивали в течение суток с последующим высушиванием на воздухе. Определение химического состава перифитона проводили по схеме комплексного биохимического анализа гидробионтов, разработанной в отделе морской санитарной гидробиологии ИнБЮМ НАНУ [11], позволяющей в достаточно короткие сроки определить количественное содержание основных органических веществ из одной навески сухой ткани. Для анализа брали навески по 100 мг сухого веса в трех повторностях. Углеводы определяли по цветной реакции с DL- триптофановым реактивом, белок по цветной реакции с биуретовым реактивом. Полученное высушенное и взвешенное на аналитических весах хлороформ-экстрагируемое вещество (ХЭВ), состоящее из липидов и углеводородов, включая нефтяные, перерастворяли хлороформом и отбирали аликвоты для определения липидов по цветной реакции с фосфо-ванилиновым реактивом. Для определения нефтяных углеводородов мы использовали гравиметрический метод, который основан на экстракции их из пробы малополярными растворителями (гексан); очистке экстракта от полярных веществ пропусканием его через колонку с сорбентом (оксид алюминия II степени

активности (содержащий 3 % H_2O), удалении экстрагента путем его выпаривания и взвешивания остатка для определения суммы “нефтепродуктов”. Определение липидов, углеводов и белка проводили на спектрофотометре «Specol-211» на длине волны 540 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный состав макрообрастаний гидротехнических сооружений пляжей бухт Песочной и Казачьей представлен в основном макрофитами. В пробах из б. Песочной были отмечены *Enteromorpha intestinalis* (L.) Nees, *Ulva rigida* C. Ag., *Cladophora* sp., *Ceramium rubrum auctorum*, *Gelidium* sp., а также мелкие мидии; из б. Казачьей – *Cystoseira barbata* C. Ag., *Callithamnion corymbosum* (Sm.) Lyngb., *Polysiphonia elongata* (Huds.) Spreng., *Cladophora* sp., *Laurencia* sp., *Chaetomorpha aërea* (Dillw.) Kütz., *Ceramium* sp., *Dilophus fasciola* (Roth.) Howe. Макрофитообрастания б. Песочной представлены в основном зелёными водорослями, многие из которых являются поли- и мезосапробными, а б. Казачьей – бурыми и красными, среди которых олиго- и мезосапробные виды, что косвенно может свидетельствовать о более благополучной обстановке в б. Казачьей. В перифитоне с макрообрастаний гидротехнических сооружений отмечены под микроскопом в основном диатомовые водоросли родов Navicula, Licmophora, Bacillaria, Coscinodiscus, Amphora, Amphiprora, Striatella, Pleurosigma, Achnanthes, детрит и мелкие минеральные частицы.

Полученные результаты по содержанию органических веществ в перифитоне представлены в таблице 1.

Таблица 1

Содержание (мг/100 мг сухого веса) основных классов органических веществ в перифитоне макрообрастаний бухт Казачьей (К) и Песочной (П)

дата	бухты	Липиды	НУ	Углеводы	Белок	∑ ОВ
04. 06	К	1,38 ± 0,03	0,05 ± 0,02	2,36 ± 0,05	9,52 ± 0,3	13,33 ± 0,4
	П	2,68 ± 0,06	0,07 ± 0,02	3,22 ± 0,05	26,14 ± 1,4	32,11 ± 1,63
18. 06	К	1,61 ± 0,09	0,49 ± 0,1	2,29 ± 0,02	10,75 ± 0,11	15,69 ± 0,37
	П	2,21 ± 0,04	0,33± 0,1	1,86 ± 0,02	13,08 ± 0,12	18,34 ± 0,33
02. 07	К	1,68 ± 0,03	0,14 ± 0,03	2,43 ± 0,1	13,74 ± 0,41	18,27 ± 0,82
	П	2,50 ± 0,03	0,05 ± 0,01	1,87 ± 0,04	14,53 ± 0,13	18,95 ± 0,21
16. 07	К	1,35 ± 0,05	0,19 ± 0,05	2,28 ± 0,03	11,01 ± 0,1	14,85 ± 0,31
	П	3,55 ± 0,0	0,08 ± 0,03	2,49 ± 0,03	17,91 ± 0,05	24,02 ± 0,13
20. 08	К	1,16 ± 0,04	0,20 ± 0,05	2,61 ± 0,03	11,40 ± 0,1	15,46 ± 0,42
	П	1,93 ± 0,08	0,25 ± 0,03	1,73 ± 0,02	12,44 ± 0,05	16,59 ± 0,38

Среднемесячное содержание органических веществ в перифитоне с макрообрастаний гидротехнических сооружений бухт Казачьей и Песочной представлено на рис. 1.

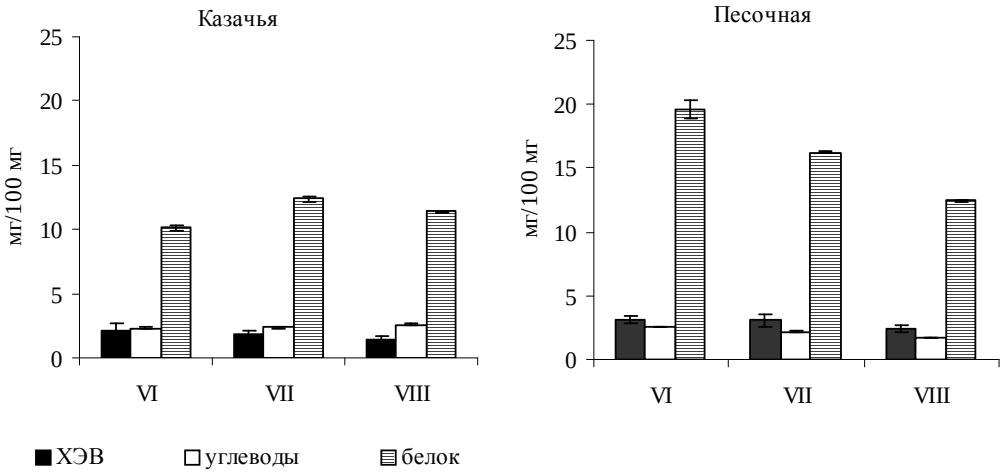


Рис. 1. Содержание органических веществ в перифитоне с макрообрастаний гидротехнических сооружений бухт Казачьей и Песочной.

Как видно из рис. 1 в перифитоне с макрообрастаний гидротехнических сооружений обеих бухт больше всего содержится белка: 10 – 12 мг/100 мг в б. Казачьей и 12 – 20 мг/100 мг в б. Песочной, а концентрация углеводов была примерно одинаковой - в пределах 2 мг/100 мг, что также было отмечено при изучении химического состава перифитона с элементов гидробиологической очистки [12]. Количество ХЭВ колебалось от 1,5 – 2 мг/100 мг в б. Казачьей до 2 - 3 мг/100 мг в б. Песочной. На рис. 2 показано содержание липидов, составляющих значительную часть ХЭВ, и нефтяных углеводородов в перифитоне двух бухт.

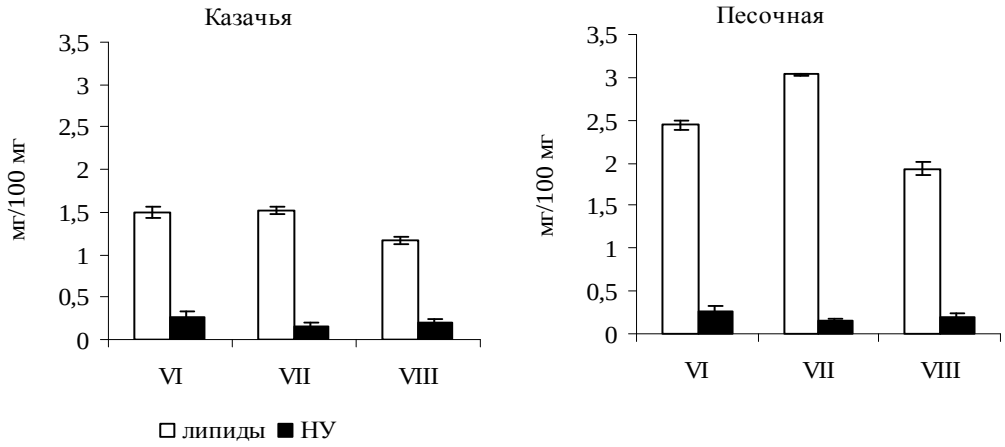


Рис. 2. Содержание липидов и нефтяных углеводородов в перифитоне с макрообрастанийй гидротехнических сооружений б. Казачьей и б. Песочной.

Из рис. 2 видно, что количество липидов в перифитоне из б. Песочной превышает таковое из б. Казачьей. Концентрация нефтяных углеводородов была примерно одинакова и составляла в среднем 0,2 - 0,3 мг/100 мг.

При сравнении двух бухт можно отметить, что повышенное содержание белка и ХЭВ было в б. Песочной.

Можно отметить, что в суммарном органическом веществе (СОВ) перифитона наибольшую долю составляет белок: 73 % в б. Казачьей и 76 % в б. Песочной, тогда как наименьшей была доля углеводов в б. Песочной – 10 % и липидно-углеводородного комплекса в б. Казачьей – 11 %. Ранее проведённые исследования в Артиллерийской бухте, которая относится к загрязненным [13], показали, что в СОВ перифитона с макрообрастаний гидротехнических сооружений также преобладали доли белка и липидно-углеводородного комплекса [14].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены данные по химическому составу перифитона с макрообрастаний гидротехнических сооружений рекреационной зоны Севастополя. Химический состав перифитона б. Песочной отличается более высоким содержанием белка и липидно-углеводородного комплекса (в основном за счёт липидов), что может свидетельствовать о более экологически благополучной обстановке на пляже б. Казачьей. Концентрация нефтяных углеводородов в перифитоне обеих бухт примерно одинаковая

Список литературы

1. Калугина-Гутник А. А. Фитобентос Чёрного моря / Калугина-Гутник А. А. – Киев: Наук. думка, 1975. – 246 с.
2. Otten J. H. First step to periphyton / Otten J. H., Willemse M. T. // Arch. Hydrobiol. – 1988. – N 2. – P. 177–195.
3. Макаревич Т. А. Некоторые методологические и методические аспекты исследования перифитона / Макаревич Т. А. // Материалы докл. Междунар. симп. «Перифитон континентальных вод: современное состояние изученности и перспективы дальнейших исследований», Тюмень, 3 – 5 февр. 2003 г. Тюмень, Опцион – ТМ-Холдинг, 18 с.
4. Wetzel R. G. Opening remarks. Periphyton of fresh water ecosystems / Wetzel R. G. // The Haque, Dr. W. Junk Publ. – 1983. – 34 p.
5. Миронов О. Г. Белки, аминокислоты и углеводы в прибрежных наносах Севастопольской бухты Черного моря // Миронов О. Г., Гапонюк Т. О., Муравьева И. П., Замыслова Т. Н. // Морск. экол. журн. – 2003. - Т. 2, № 3. – С. 102 – 107.
6. Немировская И. А. Идентификация нефтяных углеводородов в морской среде при использовании различных методов анализа / Немировская И. А., Аникиев В. В., Теобальд Н., Раве А. // Журн. аналит. химии. − 1997. − 52, № 4. − С. 392-396.
7. Леоненко И. И. Методы определения нефтепродуктов в водах и других объектах окружающей среды (обзор) / Леоненко И. И., Антонович В. П., Андрианов А. Н., Безлуцкая И. В., Цымбалюк К. К.// Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5, № 2. - С. 58 – 72.
8. Мильчакова Н. А. Систематический состав и распространение Fucophyceae Чёрного моря / Мильчакова Н. А. // Альгология. – 2002.- Т. 12, № 3. – С. 324-337.
9. Мильчакова Н. А. Систематический состав и распространение зеленых водорослей-макрофитов (Chlorophyceae Wille s.l.) Черного моря / Мильчакова Н. А. // Альгология. – 2003.- Т. 13, № 1. – С. 70-82.

10. Мильчакова Н. А. Красные водоросли (Rhodophyceae Rabenh.) Чёрного моря. Ceramiales: систематический состав и распространение / Мильчакова Н. А. // Альгология. – 2004. - Т. 14, № 4. – С. 73-85.
11. Копытов Ю. П. Схема комплексного биохимического анализа гидробионтов / Копытов Ю. П., Дивавин И. А., Цымбал И. М. // Рациональное использование ресурсов моря – важный вклад в реализацию продовольственной программы. Материалы конф. Севастополь, 10 – 11 дек. 1984. – Севастополь, 1984. – Ч. 2. – С. 227 – 231. Деп. в ВИНИТИ 16.04.85, № 2556 – 85.
12. Муравьева И. П. Химический состав микроперифитона системы гидробиологической очистки морской воды / Муравьева И. П., Миронова Т. О. // Экология моря. – 2008. – Вып. 76. – С. 86-89.
13. Миронов О. Г. Санитарно-биологические аспекты экологии Севастопольских бухт в XX веке / Миронов О. Г., Кирюхина Л. Н., Алёмов С. В. – Севастополь, 2003. – ЭКОСИ-Гидрофизика. – 185 с.
14. Миронова Т. О. Динамика органического вещества в перифитоне гидротехнических сооружений / Миронова Т. О., Муравьева И. П. // Экология моря. – 2009. – Вып. 77. – С. 88-90.

Муравйова І. П. Хімічний склад перефітону з макрообростань гідротехнічних споруджень рекреаційної зони Севастополя (Чорне море) / І.П. Муравйова, Т.О. Міронова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 144-151.
У статті наведені дані по хімічному складу (білок, вуглеводи, ліпіди і нафтові вуглеводні) перефітону з макрообростань гідротехнічних споруд пляжів бухт Пісочної та Козачої. Хімічний склад перефітону б. Пісочної відрізняється більш високим вмістом білку та ліпідно-вуглеводневого комплексу (в основному за рахунок ліпідів), що може свідчити про більш екологічно благополучній обстановці на пляжі б. Козачій. Відзначено, що концентрація нафтових вуглеводнів у перефітоні обох бухт приблизно однакова.
Ключові слова: гідротехнічні споруди, перефітон, білки, ліпіди, вуглеводи, нафтові вуглеводні.

PERIPHYTON CHEMICAL COMPOSITION FROM THE HYDROTECHNICAL CONSTRUCTIONS MACROFOULINGS IN THE RECREATIONAL ZONE OF SEVASTOPOL (THE BLACK SEA)

Muravjova I.P., Mironova T.O.

National Academy of Scienses of Ukraine A.O. Kovalevsky Institute of Biology of Southern Seas, Sevastopol, Crimea, Ukraine
E-mail:imuraveva@mail.ru

The coastal line of littoral cities is usually occupied by a variety of hydrotechnical constructions that provide an additional substrate for the settlement of marine organisms. The basic transformation processes of polluted organic substances, which may be caused by sewage waters are conducted involving periphyton. Shallow beaches of Pesochnaya and Kazachaya bays where elements of hydraulic structures can be found were selected for the study of the periphyton organic matter. The transition of organic substances from the natural and artificial coastal structures is occurring here. Sevastopol beaches as a part of a recreation area are experiencing major anthropogenic pressure in the summer period. The main classes of organic matter (proteins, lipids, carbohydrates) and petroleum hydrocarbons were studied in the samples of periphyton collected from June to August of 2013. The qualitative composition of coastal hydrotechnical structures microfoulings was

mainly represented by the algae: green algae at the Pesochnaya bay, many of which were poly- and mesosaprobic species, while Kazachaya bay contained brown and red algae, consisted of oligo- and mesosaprobic species, the may indirectly indicate a more prosperous situation of the Kazachaya bay. The periphyton collected from the algae consisted mainly of diatoms, detritus and small mineral particles. The most significant part of the periphyton from both bays' hydrotechnical constructions included proteins (10-12 mg/100mg in the Kazachaya bay and 12-20 mg/100mg in the Pesochnaya bay), while the concentration of carbohydrates was nearly the same (about 2 mg/100mg), the amount of lipids in the Pesochnaya bay was greater than that of the Kazachaya bay (2-3 mg/100mg and 1,5 mg/100mg appropriately). oil hydrocarbons concentration was nearly the same averaging 0,2-0,3 mg/100mg. It is marked that proteins occupy 73% of total organic matter (TOM) of the Kazachaya bay periphyton and 76% of the Pesochnaya bay periphyton, while the the least percentage was occupied by the Pesochnaya bay carbohydrates (10%) and lipid-hydrocarbon complex of the Kazachaya bay (11%). Previously conducted studies of the Artilleriyskaya bay, which is one the most polluted ones, showed that the TOM of the macrofoulings periphyton contained dominated shares of proteins and lipid-hydrocarbon complex. Thus the data about chemical composition of periphyton macrofoulings of Sevastopol recreational zone hydrotechnical constructions is obtained for the first time. The periphyton chemical composition of the Pesochnaya bay is marked with higher concentrations of proteins and lipid-hydrocarbon complex (mostly due to lipids), that may indicate a more ecologically safe conditions on the Kazachaya bay beach. The concentration of oil hydrocarbons in periphyton in the both bays is nearly the same.

Keywords: hydrotechnical constructions, periphyton, proteins, lipids, carbohydrates, oil hydrocarbons.

References

1. Kalugina-Gutnik A. A., *Phytobenthos of the Black Sea,* 246 p. (Nauk. dumka, Kiev, 1975).
2. Otten J. H., Willemse M. T., First step to periphyton, *Arch. Hydrobiol.*, **2**, 177 (1988).
3. Makarevich T. A., Some methodological and methodical aspects of periphyton research, *Materials of internat. simp. "Periphyton of continental waters: modern state of knowledge and perspectives of further researches"* (Tyumen, 2003), p. 18.
4. Wetzel R. G., *Opening remarks. Periphyton of fresh water ecosystems*, 34 p. (Dr. W. Junk Publ., the Haque, 1983).
5. Mironov O. G., Gaponyuk T. O., Muravjova I. P., Zamyslova T. N., Proteins, amino acids and carbohydrates in marine deposites of littoral zone from Sevastopol Bay (the Black Sea), *Marine Ecological Journ.*, **2**, 102 (2003).
6. Nemirovskya I. A., Anikiyev V. V., Theobald N., Rave A., Identifikation of oil hydrocarbons in the marine environment using various methods of the analysis, *Zhurn. of Analit. Chemistry*, **52,** 392 (1997).
7. Leonenko I. I., Antonovich V. P., Andrianov V. P., Bezlutckaya I. V., Tsymbalyuk K. K., Methods for the determination of petroleum products in water and other environmental objects, *The Review Methods and objects of chemical analysis*, **5**, 58 (2010).
8. Milchakova N. A., Systematic structure and distribution of Fucophyceae of the Black Sea, *Algology*, **12**, 324 (2002).
9. Milchakova N. A., Systematic structure and distribution of green algas-makrofites (Chlorophyceae Wille s.l.) of the Black Sea, *Algology*, **13**, 70 (2003).

10. Milchakova N. A., Red algas (Rhodophyceae Rabenh.) of the Black Sea. Ceramiales: systematic structure and distribution, *Algology*, **14**, 73 (2004).
11. Kopytov Yu. P., Divavin I. A. Cymbal I. M., Scheme of hydrobionts complex biochemical analysis, *Abstracts of Conference "Rational use of sea resources– an important contribution for realization of the food programme"* (Sevastopol, 1984), p. 227.
12. Muravjova I. P., Mironova T. O., Chemical composition of microperiphyton on the hydrobiological water purification system, *Ekologiya morya*, **76**, 86 (2008).
13. Mironov O. G., Kirjukhina L. N., Alyomov S. V. *Sanitary-biological aspects of the Sevastopol bays ecology in XX century*, 185 p. (Sevastopol, ECOSI-Hydrophysica, 2003).
14. Mironova T. O., Muravjova I. P., The dynamics of organic matter in the hydrotechnical constructions periphyton, *Ekologiya morya*, **77**, 88 (2009).

Поступила в редакцию 25.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 152-160.

УДК 522. 282.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАТОГЕННОЙ МИКОБИОТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ КРЫМА. ОБЗОР

Овчаренко Н.С.

Никитский ботанический сад–Национальный научный центр. Ялта, Украина
E-mail: Nadezhda_Ovcharenko@mail.ru

В статье приведен обзор литературных источников, касающихся микологических и фитопатологических исследований эфиромасличных и лекарственных растений Крыма, начиная с 19-го века и по настоящий момент. Данные работы показывают не только становление фитопатологии и микологии в Крыму, но и их связь с историческим развитием Крыма, изменением методов науки в связи с потребностями сельского хозяйства. На основании полученного материала можно сделать вывод о том, что современная микофлора эфиромасличных и лекарственных растений Крыма практически не изучена. Также данные фитопатологических и микологических исследований необходимы для дальнейших исследований экологии, геоботаники и других наук.
Ключевые слова: микобиота, эфиромасличные и лекарственные растения, грибы, микология, фитопатология.

История изучения грибов Крыма насчитывает около 160 лет и связана с развитием промышленного выращивания различных полезных культур. Первым ученым в этой области считается Ж. Левейе, который описал 185 видов грибов, преимущественно из порядков Uredinales и Erysiphales. Его работы продолжили Н. К. Срединский и М. Рациборский. Н. К. Срединский приводит в своих работах 49 видов грибов из порядка Uredinales, из них 7 видов отсутствуют в списках Ж. Левейе. М. Рациборский провел обработку сборов польского ботаника А. Ремана. В его списке встречаются представители родов *Aecidium* Pers., *Gymnosporangium* R. Hedw. ex DC., *Melampsora* Castagne, *Puccinia* Pers., *Uromyces* (Link.) Unger. Также в списке М. Рациборского приведен достаточно редкий вид *Albugo tragopogonis* (Pers.) Gray, обнаруженный на *Scorzonera calcitrapaefolium* Vahl. [1].

Планомерные исследования фитопатогенных грибов винограда, табака, плодовых и бахчевых культур проводил К. Н. Декенбах. Он отмечал развитие гриба *Oidium tabaci* Thüm на многих бахчевых культурах, хотя до этого он был обнаружен только на *Nicotiana tabacum* L. Этим ученым была изучена особенность развития таких грибов, как *Sphaerotheca fuliginea* Poll. (*Sphaerotheca macularis* (Wallr.) Lind), *Erysiphe cichoracearum* D.C. Heluta, Кроме *Oidium tabaci* Thüm, на *Nicotiana tabacum* L. были выявлены *Pythium debaryanum* Hesse и *Rhizoctonia* sp. Некоторые исследования касаются завезенной из Франции воросовальной шишки (*Dispacus fullonis* L.), которая подвергалась сильному поражению грибом *Sphaerotheca macularis* (Wallr.) Lind (*Podosphaera aphanis* (Wallr.) U. Braun & S. Takam.).

Представители этого рода также были найдены на овощных и бахчевых культурах [1, 2].

В середине XX века значительно увеличились площади культивирования эфиромасличных и лекарственных растений, что было связано с необходимостью экспорта эфирных масел. Проведение фитопатологических исследований должно было способствовать увеличению количества и качества урожая. Исследовались: черная плесень плодов *Coriandrum sativum* L., мучнистая роса *Lophantus anisatus* L. (возбудитель – *Erysiphe umbelliferarum* (Lév.) de Bary. (*Erysiphe heraclei* Schleich ex DC.)), корневая гниль *Carum carvi* L. (возбудитель – *Fusarium* sp.), церкоспороз *Foeniculum vulgare* L. (возбудитель – *Cercospora depressa* (Berk. et Br. (*Passalora depressa* (Berk.) Sacc)) Vassil., ржавчина *Mentha piperita* (возбудитель – *Puccinia menthae* Pers.), мучнистая роса *Mentha piperita* L. (возбудитель – *Erysiphe cichoraceaerum* DC. (*Golovinomyces cichoracearum* (DC.) V.P. Heluta)), септориоз *Salvia sclarea* L. (возбудитель – *Septoria salviae* Pas. var. *sclarea* Mass.), мильдью *Salvia sclarea* (возбудитель – *Peronospora swinglei* El. et Kel. (*Peronospora lamii* A. Braun)), мучнистая роса *Salvia sclarea* (возбудитель – *Erysiphe labiatarum* Chev. f. *salviae* Jacz.). Также проводилось изучение бурой гнили черенков, вызываемой целым комплексом почвенных грибов – *Phytium debaryanum* Hesse, *Moniliopsis* sp.*(Rhizoctonia* sp.), *Botrytis* sp., *Oospora* sp. (*Oidium* sp.), *Alternaria* sp., *Olpidium* sp., *Asterocystis radicis* De Willd *(Olpidium brassicae* (Woronin) P.A. Dang.). и другими. Многие эфиромасличные культуры были подвержены поражению грибами, вызывающими пятнистости листьев – *Macrosporium* sp. *(Alternaria* sp.), *Ramularia* sp., *Botryosporium* sp., *Didymaria* sp. *(Ramularia* sp.), *Macrographium* sp. [3]. В это время эфиромасличные сорта роз были важнейшими промышленных культурами. В совхозе «Крымская роза» проводились исследования гриба *Phragmidium subcorticium* (Schrank) G. Winter *(Phragmidium mucronatum* (Pers.) Schltdl.) – возбудителя ржавчины розы. Установлено, что развитие заболевания в первую очередь зависит от погодных условий. С учетом метеоданных была предложена схема химической обработки растений и правила агротехнических приемов. [4]. Также на эфиромасличных и некоторых других видах роз обнаружены *Sphaerotheca pannosa* Lev. (*Podosphaera pannosa* (Wallr.) de Bary) – возбудитель мучнистой росы, *Marssonina rosae* (Lib) Died. *(Diplocarpon rosae* F.A. Wolf) – возбудитель черной пятнистости, *Fusarium* sp. – возбудитель трахеомикоза [5]. Обширные исследования фитопатогенных грибов на видах родов *Rosa, Salvia, Iris, Rosmarinus* и других культурах проводил Б. А. Масалаб. В период 1931-1938 гг. им было опубликовано 6 работ по этой теме. Одна из наиболее важных находок – *Phoma lavandulae* Gabboto *(Phomopsis lavandulae* (Gabotto) Cif. & Vegn), вызывающий весьма вредоносное заболевание видов из рода *Lavandula*, известное лишь в Англии [6].

Кроме исследований культурных растений, в Крыму проводились исследования эфиромасличных и лекарственных растений в природной флоре. В конце 30-х гг. XX века в Крыму начала работать ленинградский миколог С. А. Гуцевич, которая исследовала фитотрофные микромицеты, собранные по всему Крымскому полуострову. Что касается лекарственных растений, то объектами ее исследований были такие эндемичные виды как: *Thymus callieri Borb., Thymus*

tauricus Klock. et Schrost., (выявлено 4 новых для науки аскомицета и 2 новых для науки анаморфных гриба), *Sobolewskia sibirica* (впервые найдено 4 вида аскомицета), *Sideritis taurica* Steph ex Willd. (собрано 4 новых для науки аскомицета и 1 анаморфный гриб), *Hypericum alpestre* Stev. (найдено 5 новых для науки микромицетов), *Potentilla geoides* M. B. (собран 1 новый вид аскомицета). Также С. А. Гуцевич на протяжении многих лет проводила фитопатологические обследования интродуцированных растений. Так, на *Myrtus* найдены: *Leptosphaeria myrti* Gucevicz sp. *nova*, L. *myrticola* Gucevicz sp. *nova*, *Ophiobolus myrti* Gucevicz sp. *nova*; на *Santolina chamaecyparisus* – *Pleospora santolinae* sp. *nova*, *Pleospora herbarum*, *Ophiobolus capitatus*, *Phoma santolinae*, *Phoma santolinicola* Gucevich sp. *nova*, *Microdiplodia santolinae* sp. *nova*. Ею был проведен обзор ржавчинных грибов Украины, составлен список растений Крыма с описанием обнаруженных на них ржавчинных грибов [7-12]. Работы С. А. Гуцевич являлись одними из самых масштабных, которые проводились в Крыму. Эти исследования доказали перспективность поиска новых компонентов микобиоты Крыма в составе малоизученных систематических и экологических групп грибов.

В середине XX в. в связи с увеличением потребностей различных отраслей промышленности в качественном лекарственном и эфиромасличном сырье, появляется необходимость введения в культуру новых высокопродуктивных и устойчивых к заболеваниям сортов растений. Многие полученные сорта, несмотря на повышенное содержание эфирного масла и других полезных веществ, не всегда обладали устойчивостью к фитопатогенным грибам, что делало их непригодными для массового культивирования. Поэтому при выведении новых сортов стало уделяться особое внимание их устойчивости к биотрофным грибам. Ведущее место в этих исследованиях занимали работы селекционеров ВНИИЭМК. Фитопатологические и селекционные работы проводились на видах родов *Rosa*, *Salvia*, *Coriandrum*, *Lavandula*, *Foeniculum*, *Mentha* и других. В первую очередь исследовались такие заболевания как мучнистая роса и ржавчина [13]. Одной из наиболее распространенных эфиромасличных культур в то время являлся *Coriandrum sativum* L., значительный вред которому причинял гриб из рода *Ramularia*. Сильное развитие гриба при повышенной влажности способствовало значительному снижению урожая [14-18].

Подобные работы по оценке коллекций на устойчивость к грибам выполнялись на некоторых видах *Salvia*, *Rosa*. Одним из наиболее опасных заболеваний *Salvia sclarea* L. является корневая гниль [19, 20]. Мучнисто-росяные грибы были обнаружены и на других эфиромасличных культурах [21]. При проведении биохимических исследований было выявлено, что скорость прорастания спор значительно снижается в растворах веществ фенольной природы, а также аскорбиновой кислоты [16, 22]. Ржавчинные грибы также наносили ущерб посадкам различных видов и сортов из родов *Rosa*, *Salvia*, *Mentha*. При проведении оценки устойчивости *Mentha* к ржавчине, выявлены сорта и виды, устойчивые к патогенному грибу *Puccinia menthae*. Наиболее оптимальный способ борьбы с этим заболеванием – правильная агротехника и введение в культуру устойчивых сортов. По результатам исследований влияния на эпифитотии ржавчины погодных условий,

было установлено, что вспышки заболевания происходят на фоне значительных отклонений от нормы факторов погоды. Исследования других культур также показали, что отбор устойчивых образцов является самой эффективной мерой при борьбе с заболеваниями [23]. По результатам исследования устойчивых к *Septoria lavandulae* сортов лаванды и лавандинов был выделен сорт «Степная», который поражается в меньшей степени, чем остальные [24]. Поиск устойчивых к корневой гнили родительских форм *Salvia* выявил удачные комбинации *Salvia hiaus, S. cadmica, S. aethiopsis, S. azurea,* что было необходимо при создании устойчивых коллекций [19].

Параллельно с селекционными исследованиями стали развиваться биохимические исследования пораженных растений, а также исследования природной флоры. Сотрудниками ВНИИЭМК проведено физиолого-биохимическое исследование взаимодействия *Coriandrum sativum* и фитопатогенного гриба. Выявлена антибиотическая активность диффузатов из листьев, что позволило разработать систему оценки устойчивости различных сортов *C. sativum*. Установлена возможность индукции устойчивости *C. sativum* к специфическому возбудителю путем первичного его инфицирования неспецифическим патогеном [25]. Предложен косвенный биохимический метод оценки устойчивости на основе зависимости осмотического давления в листьях от поражения их рамуляриозом. Установлено, что чем выше осмотическое давление, тем более устойчиво к рамуляриозу само растение. На основе этого признака можно прогнозировать устойчивость к рамуляриозу того или иного сорта. При проведении оценки устойчивости коллекций, выделены некоторые формы *C. sativum* с повышенной устойчивостью к рамуляриозу, но малоперспективные по содержанию эфирного масла [18]. Эта зависимость была выявлена и для других видов растений, в частности, для видов из родов *Rosa* и *Foeniculum*.

В последнее время сотрудниками института ботаники им. Н. Г. Холодного и Никитского ботанического сада – Национального научного центра проводились микологические обследования природной флоры и заповедных территорий Крыма и Украины. Практически все работы касались древесно-кустарниковых пород и лишь частично затрагивали травянистые растения [26-31]. Одна из современных работ – «Грибы природных зон Крыма», доказывает, что Крым по-прежнему остается перспективным для проведения микологических и фитопатологических исследований [14]. Необходимо отметить, что в Никитском ботаническом саду и в Ботаническом саду Таврического национального университета им. В. И. Вернадского проводится постоянный мониторинг фитосанитарного состояния растений [29, 30, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в Крыму фитопатологические и микологические исследования проводились в основном на плодовых и ягодных культурах, а также на интродуцированных и аборигенных древесно-кустарниковых породах. Лишь при создании промышленных плантаций стало уделяться внимание фитопатогенным грибам основных эфиромасличных и лекарственных растений. Изучались наиболее

распространенные виды родов *Erysiphe, Fusarium, Cercospora, Septoria, Phragmidium, Puccinia, Marsonia, Sphaerotheca, Phoma, Peronospora.* На данный момент микофлора эфиромасличных и лекарственных растений изучена не более чем на 20%, поэтому необходимо продолжать микологические исследования грибов на этих группах растений. На сегодняшний день практически нет сведений о биологии и сезонном развитии грибов на эфиромасличных и лекарственных растениях, что усложняет решение проблемы защиты растений и получения высококачественного урожая в промышленных насаждениях. Интродукция новых видов лекарственных растений, использование в промышленности новых перспективных сортов ставит задачу о полной микологической оценке растений. Рациональное использование и восстановление природных ресурсов невозможно без знания взаимодействий организмов между собой и со средой обитания. Поэтому все микологические и фитопатологические исследования также необходимы при дальнейшем комплексном изучении биоценозов и определении взаимосвязи между растениями, грибами и остальными его участниками.

Список литературы

1. Дудка І. О. Гриби природних зон Криму / [Дудка І. О., Гелюта В. П., Тихоненко Ю. Я. та ін.]. — К.: Фітосоціоцентр, 2004. — 452 с.
2. Декенбах К. Н. Материалы для изучения мучнистой росы специальных культур Крыма / К.Н. Декенбах, М. С. Коренев // Болезни растений. — 1927. — № 16/2. — С. 155—160.
3. Водолагин В. Вредители и болезни эфиромасличных культур и меры борьбы / В. Д. Водолагин // Эфиромасличные культуры. — 1963. — С. 45—52.
4. Чернова А.К. Ржавчина роз: дисс. … кандидата сельскохоз. наук: / Чернова А.К. — Симферополь, 1941. — 91 с.
5. Мокрицкая М.С. Обзор видов рода *Phragmidium* Linh. на *Rosa* L. / М. С. Мокрицкая // Ботанический журнал СССР. — 1961. — Т. 46, № 2. — С. 270—275.
6. Масалаб Б. А. Болезни эфиромасличных культур Крыма / Б. А. Масалаб // Советские субтропики. — 1936. — №3. — С. 48—54.
7. Гуцевич С.А. Грибы на *Santolina chamaecyparisus* L., собранные в Крыму / С. А. Гуцевич // Ботанические материалы отдела споровых растений Ботанического ин-та АН СССР — 1962 в. — Т. 15. — С. 93—97.
8. Гуцевич С.А. История изучения флоры грибов Крыма / С.А. Гуцевич // Вестник ленинградского университета. — Серия ,,Биология". — 1953. — № 15 (3). — С. 57—65.
9. Гуцевич С.А. Новые виды грибов Крыма из рода Phyllosticta / С.А. Гуцевич // Известия АН Армянской ССР. — 1962 а. — Т. 15, № 12. — С. 65—74.
10. Гуцевич С.А. Новые виды грибов на *Hypericum alpestre* Stev., собранные в Крыму / С.А. Гуцевич // Ботанические материалы отдела споровых растений Ботанического ин-та АН СССР. — 1960 б. — Т.13. — С. 141—159.
11. Гуцевич С.А. Новые виды грибов на *Thymus* и *Sideritis*, собранные в Крыму / С.А. Гуцевич // Ботанические материалы отдела споровых растений Ботанического ин-та АН СССР. — 1960 б. — Т.13. — С. 176—183.
12. Гуцевич С.А. Обзор ржавчинных грибов Украины / Гуцевич С.А. – Л.: Ленинградский ун-т, 1952 б. — 172 с.
13. Рассадина Е.Г. О биологии возбудителя ржавчины эфиромасличных роз в Крыму / Е.Г. Рассадина // Микология и фитопатология. — 1970. — Т. 4, вып. 5. — С. 477—479.
14. Петров А.С. Основные болезни кориандра и роль семян в их распространении / А.С. Петров // Труды ВНИИЭМК. — 1984. — Т. XI. — С. 113—116.

15. Плахова Т.М. Размножение конидий рамулярии кориандра в искусственных условиях / Т.М. Плахова // Труды ВНИИЭМК. — 1979. — Т. XI. — С. 64—71.
16. Плахова Т.М. Требования возбудителя рамуляриоза кориандра к условиям температуры и влажности воздуха / Т.М. Плахова // Актуальные вопросы изучения и использования эфиромасличных растений и эфирных масел: III Всесоюз. симпозиум по эфиромасличным культурам и маслам, 24-26 сент. 1980 г.: тезисы докл. — Симферополь, 1980. — С. 166.
17. Серков Л.Н. Создание исходного материала кориандра для селекции на устойчивость к рамуляриозу: дисс. … кандидата биол. наук : спец. 03.01.05 ,,Селекция и семеноводство„ / Серков Лев Николаевич. — Симферополь, 1987. — 187 с.
18. Сильченко В.М. Характеристика форм кориандра с повышенной устойчивостью к рамуляриозу / В. М. Сильченко, Л. Г. Квач // Труды ВНИИЭМК. — 1990. — С. 51—56.
19. Зобенко Л.П. Коллекция сортов шалфея мускатного для селекции на зимостойкость и устойчивость к вредителям и болезням / Л. П. Зобенко // Труды ВНИИЭМК. — 1977. — Т. X. — С. 43.
20. Петров А.С. Фитосанитарное состояние посевов шалфея мускатного в Крыму и Молдове / А.С. Петров, В.Н. Покрыщенко // Труды ВНИИЭМК. — 1991. — Т. XXII. — С. 86—89.
21. Бондаренко А.И. Мучнисто-росяные грибы эфиромасличных растений и возможности биологической борьбы с ними / А. И. Бондаренко // Основные направления научных исследований по интенсификации эфиромасличного производства. — Симферополь, 1985. — Часть 1. — С. 169—170.
22. Плахова Т.М. Связь некоторых биохимических признаков листьев роз с их устойчивостью к ржавчине / Т.М. Плахова, Л.С. Жалнина, Г.Б. Самородова-Бианки // Труды ВНИИЭМК. — 1975. — Т. VIII. — С. 54—61.
23. Жукова Л. М. Устойчивость различных сортов лаванды к септориозу / Л. М. Жукова // Труды ВНИИЭМК. — 1975. — T.VIII. — С. 67—68.
24. Меркурьев А. П. Изменчивость зимостойкости и поражаемости септориозом лаванды настоящей / А. П. Меркурьев, Г. А. Карпова, А. С. Петров // Труды ВНИИЭМК. —2006. — Т. 26. — С. 58—77.
25. Глумова Н. В. Физиолого-биохимические аспекты патогенеза рамуляриоза кориандра в связи с задачами селекции: автореф. дисс. на соискание уч. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.12, 06.01.05 ,,Физиология и биохимия растений", ,,Селекция и семеноводство" / Н. В. Глумова. — Симферополь, 1988. — 22 с.
26. Андріанова Т. В. Гриби роду Septoria Sacc. Кримського півостова / Т. В. Андріанова // Український ботанічний журнал. — 1993. — Т. 50, № 5. — С. 61—70.
27. Бурдюкова Л. И. Паразитные грибы на эфемерах и эфемероидах Крыма / Л. И. Бурдюкова, И. А. Дудка, Ю. Я. Тихоненко // Микология и фитопатология. — 1989. — Т. 23, №. 6. — С. 522—529.
28. Гелюта В. П. Флора грибов Украины. Мучнисторосяные грибы / В. П. Гелюта. — К.: Наукова думка, 1989. — 256 с.
29. Исиков В. П. Микобиота лекарственных и ароматических растений Крыма / В. П. Исиков, В. П. Гелюта, Ю. Я. Тихоненко // Досягнення та проблеми інтродукції рослин в степовій зоні України: конф. 18-20 жовт. 2007 г.: тезиси докл. — Херсон, 2007. — С. 48—49.
30. Исиков В. П. Грибы на ароматических и лекарственных растениях, культивируемых в Крыму / В. П. Исиков, Н. С. Овчаренко // Нові ароматичні та лікарські рослини. Збірник наукових праць. — Т 33. — 2011. — С. 62—90.
31. Кузуб В. В. Іржасті гриби (Uredinales) Ялтінського гірсько-лісового природного заповідника / В. В. Кузуб, Ю. Я. Тихоненко // Український ботанічний журнал. — 2000. — Т. 57, № 4. — С. 454—461.
32. Просянникова И. Б. Оценка фитосанитарного состояния иридария ботанического сада Таврического Национального университета им. В. И. Вернадского // И. Б. Просянникова, Л. Ф. Кирпичева, Е. А. Дзюненко // Ученые-ботаники Таврического университета: вклад в науку, идеи и их развитие: материалы международной конференции, 20 мая 2008 г. — Симферополь, Таврический Национальный университет им. В. И. Вернадского, 2008. — С. 116—120.

Овчаренко Н.С. Дослідження мікобіоти ароматичних і лікарських рослин Криму. Перегляд / Н.С. Овчаренко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 152-160.

У статті наведено огляд літературних джерел, що стосуються мікологічних і фітопатологічних досліджень ефіроолійних і лікарських рослин Криму, починаючи з 19-го століття та до теперішнього часу. Наведені роботи свідчать не тільки про становлення фітопатології та мікології у Криму, але й про їхній зв'язок з історичним розвитком півострова, зміною методів науки відповідно до потреб сільського господарства. На підставі отриманих матеріалів можна дійти висновку, що сучасна мікофлора ефіроолійних і лікарських рослин Криму практично не досліджена. Дані фітопатологічних і мікологічних досліджень потрібні для подальшого вивчення екології, геоботаніки та інших наук.

Ключові слова: мікобіота, ефіроолійні і лікарські рослини, гриби, мікологія, фітопатологія.

RESEARCH OF MICOBIOTA AROMATIC AND MEDICAL PLANTS OF THE CRIMEA. REVIEW

Ovcharenko N.S.

Nikitsky Botanical Gardens – National Scientific Centre. Yalta. Ukraine.
e-mail: Nadezhda_Ovcharenko@mail.ru

The history of the study of Crimea's fungi has about 160 years and it's associated with the development of commercial cultivation of various crops of useful plants. The first scientists in this science can be considered J. Levey, C. M. Sredinsky and M. Raciborsky. The results of their research were the lists of plants with their fungi. Later phytopathological researches practiced K. N. Dekenbah who examined melons, tobacco, bur. In the middle of the twentieth century the area cultivation of medical and aromatic plants were increased which was associated with the export of aromatic oils. It is investigated: rose aromatic oil, sage, anise, mint, cumin, fennel, coriander, lavender, rosemary and other useful plants. At that time, mycologist S.A Gutsevich worked in the Crimea. Her studies were one of the most important, which were held in the Crimea. In the middle of the twentieth century, there is the need to introduce a new culture and a highly disease-resistant varieties plants. Many varieties are not always have resistance to phytopathogenic fungi, that make them unsuitable for large-scale cultivation. Therefore, when new varieties were developed the special attention was paid to their resistance to biotrophic fungi. The leading role in this research work took All Union research Institute of aromatic cultures breeders. One of the most important planrs was Coriander, which was significantly damaged by fungus of the genus *Ramularia*.

Also, many studies were conducted on clary sage and rose. Studies of these crops touched many questions of biochemical interaction of fungi and the plant. Recently, members of the Institute M.G. Kholodny of Botany and Nikita botanical garden - National research center are conducted a study of mycological flora in local reserves of the Ukraine and the Crimea. Nearly all dealt with trees and shrubs, and only part of them touched herbaceous plants. It should be noted that the Nikitsky botanical garden and the Botanical garden in Taurida National V. I. Vernadsky University are monitoring the health of plants. Thus, in the Crimean the phytopathological and mycological studies were carried out mainly on

fruit and berry crops, as well as on introduced and local trees and shrubs. The most common types of genuses were studied. One of the modern works - "Fungi of the local areas of the Crimea", proves that the Crimea is still actual for mycological and phytopathological researches. Currently fungi of aromatic and medical plants were studied at no more than 20%, so, there is a need to continue mycological study of fungi of these groups of plants. Management and restoration of natural resources is not possible without knowledge of organisms of the interactions with each other and with the environment. Therefore, all the mycological and phytopathological researches are needed for further comprehensive study of biocenosis and determining the relationship between plants, fungi and other participants.

Keywords: micoboita, aromatic and medical plants, fungi, mycology, phytopatology.

References

1. Dudka I. O., Geluta V. P., Tichonenko J. A. Fungi of local areas of the Crimea. 2004. 452 (in Ukr.)
2. Dekenbach K.N., Korenev M. C. Materials for the study of powdery mildew of special crops of the Crimea. Diseases of plants. Vol. 16/2. 1927. 155-160. (in Russ.)
3. Vodolagin V. D. Pests and diseases of oil crops and their control. Aromatic plants. 1963. 45-52. (in Russ.)
4. Chernova A. K. The rust of roses. 1941. 91. (in Russ.)
5. Mokritskaja M. S. Review of species of genus Phragmidium Linh. in Rosa L. Botanical Journal of USSR. Vol. 46. (2). 1961. 270-275. (in Russ.)
6. Masalab B. A. Diseases of the essential oil crops of the Crimea. Soviet subtropics. Vol. 3. 1936. 48-54. (in Russ.)
7. Gutsevitch S. A. Fungi of Santolina chamaecyparisus L., which collected in the Crimea. Bot. materials of department Sporophytes Bot. university AS USSR. Vol. 15. 1962. 57-65. (in Russ.)
8. Gutsevitch S.A. The history of the study of fungal flora of Crimea. Vestnik of Leningrad University. Vol. 15 (3). 1953. 141-159. (in Russ.)
9. Gutsevitch S.A. The new species of genus Phyllosticta in the Crimea. The news AS ASSR. Vol. 15 (12). 1962. 176-183. (in Russ.)
10. Gutsevitch S.A. New species of fungi of Hypericum alpestre Stev which collected in the Crimea. Bot. materials of department Sporophytes of Bot. University AS USSR. Vol. 13. 1960 b. 141-159. (in Russ.)
11. Gutsevitch S.A. New species of fungi of Thymus и Sideritis, which collected in the Crimea. Bot. materials of department Sporophytes Bot. of University AS USSR. Vol. 13. 1960 b. 176-183. (in Russ.)
12. Gutsevitch S.A. The review of rust fungi of Ukraine. 1952 b.172. (in Russ.)
13. Rassadina E.G. About biology of the pathogen rust essential oil roses in the Crimea. Mycology and Phytopathology. Vol. 4 (5). 1970. 477-479. (in Russ.)
14. Petrov A.S. The main diseases of coriander and role of seeds in their distribution. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 11. 113-116. (in Russ.)
15. Plahova T.M. Reproduction of Ramularia's conidia coriander in vitro. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 11. 1979. 64-71. (in Russ.)
16. Plahova T.M. Requirements agent of Ramularia of coriander to the conditions of temperature and humidity. Actual questions of study and use aromatic plants and essential oils. 1980. 166. (in Russ.)
17. Serkov L.N. Creation of an initial coriander for selection for resistance to ramulariosis. 1987. 187. (in Russ.)
18. Silchenko V.M.. Kvach l.G. Characteristic forms of coriander with increased resistance to ramulariosis. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. 1990. 51-56. (in Russ.)
19. Zobenko L.P. The collection of varieties of clary sage for breeding for hardiness and resistance to pests and diseases. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 10. 43. (in Russ.)
20. Petrov A.S., Pokryschenko V.N. Phytosanitary conditions of sowings Salvia sclarea L. in the Crimea and the Moldova. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 22. 1991. 86-89. (in Russ.)

21. Bondarenko I.A. Powdery-mildews fungi of aromatic and medical plants and biocontrol capability them. The main directions of scientific research on essential oil production intensification. Vol. 1. 1985.169-170. (in Russ.)
22. Plahova T.M., Zhalnina L.S., Samorodova-Bianki G.B. Relationship of some biochemical characteristics of leaves of roses with their resistance to rust. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 8. 1975. 54-61. (in Russ.)
23. Jukova L. M. The stability of different varieties of lavender to septoriose. Proceedings of All Union research Institute of aromatic cultures. Vol. 8. 1975. 67-68. (in Russ.)
24. Merkurjev A.P., Karpova G.A., Petrov A.S. The variability of cold tolerance and stability to Septoria of Lavender. Proceedings of all unoin research intitute of aromatic cultures. Vol. 26. 2006. 58-77. (in Russ.)
25. Glumova N.V. Physiological and biochemical aspects of the pathogenesis of Ramularia coriandri in connection with the problems of selection. 1988. 22. (in Russ.)
26. Andrianova T.V. The fungi of genus Septoria Sacc. of the Crimea. Ukrainian Bot. Journal. Vol. 50 (5). 1993. 61-70. (in Ukr.)
27. Burdukova L.I., Dydka I.A., Tihonenko J.A. Parasitic fungi on ephemera and ephemeroid plants of the Crimea. Mycol. and Phytopathol. Vol. 23. (6). 1989. 522-529. (in Russ.)
28. Geluta V.P. Fungal flora of Ukraine. Powdery mildews fungi. 1989. 256. (in Russ.)
29. Isikov V.P., Geluta V.P., Tichonenko J.A. Mikobiota of aromatic and medical plants of the Crimea. Achievements and problems of plants introduction in the steppe zone of Ukraine. 2007. 48-49. (in Ukr)
30. Isikov V.P., Ovcharenko N.S. Fungi of aromatic and medicinal plants which cultivated in the Crimea. New aromatic and medical plants. Vol. 33. 2011. 62-90. (in Russ.)
31. Kuzub V.V., Tichonenko J.A. Rust fungi (Uredinales) of Yalta mountain-forest nature reserve. Ukrainian Bot. Journal. Vol. 57 (4). 2000. 454-461. (in Ukr.)
32. Prosyannikova I.B.. Kirpicheva L.F., Dzunenko E.A. Evaluation of phytosanitary condition in planting irisesin Botanical Garden of Taurida Natioinal V.I. Vernadsky University. Botanist Taurida University: a contribution to science, ideas and their development. 2008. 116-120. (in Russ.)

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 161-168.

УДК 581.132:632.954:633.15

ЗМЕНШЕННЯ АНТАГОНІЗМУ В СУМІШАХ ГЕРБІЦИДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СПЕЦИФІЧНОГО ІНГІБІТОРА АКТИВНОСТІ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗИ

Радченко М.П., Сичук А.М., Мордерер Є.Ю.

Інститут фізіології рослин і генетики Національної академії наук України, Київ, Україна
E-mail: mpalanytsya.ifrg@i.ua

Вивчали вплив специфічного інгібітору активності супероксиддисмутази на характер взаємодії у баковій суміші гербіцидів інгібіторів ацетил-КоА-карбоксилази та ацетолактатсинтази. Встановлено, що фітотоксична дія гербіциду інгібітору ацетил-КоА-карбоксилази - феноксапроп-*р*-етилу на рослини вівса антагоністично зменшується у сумішах з гербіцидом інгібітором ацетолактатсинтази. При додаванні інгібітору активності супероксиддисмутази характер взаємодії у суміші гербіцидів змінювався з антагоністичного на адитивний. Зроблено висновок, що антагоністичне зменшення фітотоксичності гербіцидів інгібіторів ацетил-КоА-карбоксилази у сумішах може бути зумовлено зростанням активності антиоксидантного фермента супероксиддисмутази, яке пов'язане зі стресовою реакцією рослин на дію інших гербіцидів.
Ключові слова: гербіциди, характер взаємодії гербіцидів у сумішах, інгібітор супероксиддисмутази..

ВСТУП

Гербіциди інгібітори ацетил-КоА-карбоксилази (АКК) утворюють групу так званих граміцидів, оскільки завдяки особливостям цього ферменту їх фітотоксична дія спрямована виключно на рослини з родини тонконогових/злакових. Обмеженість спектра дії граміцидів зумовлює необхідність їх комплексного застосування з гербіцидами, ефективними проти дводольних видів бур'янів. Однак при застосуванні граміцидів у бакових сумішах з іншими гербіцидами, ефективність контролювання злакових бур'янів антагоністично зменшується [1, 2]. Найбільші проблеми, пов'язані з антагоністичною взаємодією, мають місце для граміцидів, які застосовуються в посівах зернових колосових для знищення однорічних злакових видів бур'янів, зокрема для препарату пума супер. Антагоністичні втрати ефективності виключають можливість застосування пуми супер у сумішах з синтетичними ауксинами [3, 4]. Застосування пуми супер у сумішах з гербіцидами інгібіторами ацетолактатсинтази (АЛС), зокрема з препаратом гроділ максі, можливе [5], однак характер взаємодії також є антагоністичним, що в певних умовах може зменшити ефективність контролювання злакових бур'янів.

Вивчення фізіологічної природи антагонізму показало, що він не пов'язаний зі змінами у надходженні, транслокації, та детоксикації граміцидів, а також із

зменшенням ступеня інгібування активності АКК [6]. З цього випливає, що антагоністичне зменшення фітотоксичності граміницидів може бути зумовлено тільки змінами у проходженні індукованого патогенезу [7, 8]. Нами було встановлено, що розвиток фітотоксичної дії граміницидів пов'язаний з утворенням активних форм кисню [9]. Отримані результати дозволили зробити припущення, що ефективність дії граміницидів залежить від стану проксидантної-антиоксидантної рівноваги, а антагоністичне зменшення їх фітотоксичності у бакових сумішах зумовлено зростанням активності антиоксидантних систем, зокрема активності супероксиддисмутази (СОД), пов'язаним зі стресовою реакцією рослин на дію гербіцидів інгібіторів АЛС. У зв'язку з цим, метою даної роботи було вивчення впливу селективного інгібітору активності СОД на характер взаємодії у баковій суміші гербіцидів інгібіторів АКК та АЛС.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Рослини вівса сорту Чернігівський використовували в якості тест-об'єкта як модель чутливого до граміницида феноксапроп-*р*-етилу (ФП) однорічного злакового бур'яну вівсюга звичайного (*Avena fatua* L.). Досліди проводили на вегетаційному майданчику Інституту фізіології рослин і генетики НАН України при вологості субстрату 60% і природному освітленні. Обробку рослин гербіцидами здійснювали шляхом занурення листків рослин на 5 хвилин у робочий розчин відповідних гербіцидів. В окремих варіантах досліджували вплив на фітотоксичність гербіцидів інгібітора СОД – диетилдитіокарбомату (ДДК) [10]. Вміст фотосинтетичних пігментів визначали методом екстракції наважки рослинного матеріалу в ДМСО [11].

Для проведення досліджень використовували наступні гербіцидні препарати: пума супер (феноксапроп-*р*-етил, 69 г/л + антидот фенхлоразон-етил), гроділ максі (амідосульфурон, 100 г/л + йодосульфуронметил натрію, 25г/л + антидот мефенпірдиетил, 250г/л).

Статистична обробка результатів здійснювалася за допомогою стандартного комп'ютерного пакету Microsoft Excel (середнє арифметичне, стандартне відхилення). При проведенні біохімічних аналізів біологічна повторність в межах кожного експерименту була 3-разовою, крім того кожен дослід відтворювали незалежно 3 рази.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За дії суміші граміницида ФП з інгібіторами АЛС (концентрацію інгібіторів АЛС характеризували концентрацією амідосульфурону (АСФ)) спостерігався антагоністичний характер взаємодії (рис. 1).

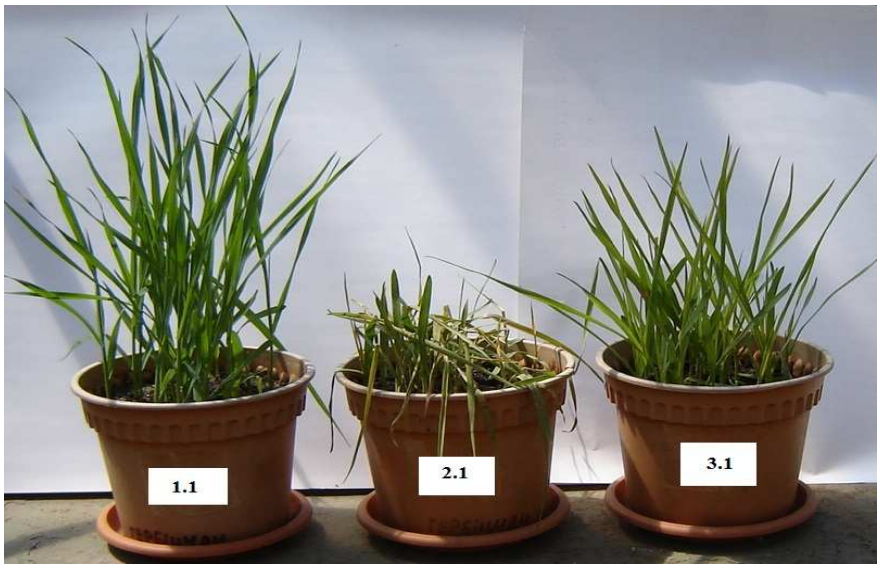


Рис.1. Загальний вигляд рослин вівса на 7 добу після обробки гербіцидами. Варіанти:1.1.- контроль, 2.1.- ФП ($5 \cdot 10^{-4}$ М), 3.1.- ФП + АСФ ($5 \cdot 10^{-5}$ М).

Так, при додаванні до ФП інгібіторів АЛС інгібуюча дія на рослини вівса на 12 добу після обробки рослин становила 49±3%, в той час як за дії одного ФП вона дорівнювала 68±5%. Свідченням антагонізму у суміші було і підвищення вмісту фотосинтетичних пігментів, порівняно з дією одного ФП (таблиця 1). Так, порівняно з варіантом, де застосовувався один ФП, у варіанті за дії суміші вміст хлорофілу *a* зріс у 1,8, хлорофілу *b* – у 1,5 та каротиноїдів – у 1,2 рази, відповідно.

Таблиця 1.

Вміст фотосинтетичних пігментів у листках рослин вівса на 10-ту добу після дії ФП та його суміші з інгібіторами АЛС

Варіант досліду	мкг/мг сирої речовини (M±m)		
	хлорофіл a	хлорофіл b	каротиноїди
контроль	1,81 ± 0,21	0,28 ± 0,02	0,48 ± 0,09
ФП ($5 \cdot 10^{-4}$ М)	0,46 ± 0,03	0,12 ± 0,01	0,2 ± 0,0
ФП + АСФ ($5 \cdot 10^{-5}$ М)	0,82 ± 0,06	0,18 ± 0,01	0,24 ± 0,01

В зв'язку з тим, що фітотоксична дія граміцидів пов'язана з індукцією оксидного стресу у рослин-бур'янів, підвищення їх фітотоксичності можливе шляхом використання речовин з прооксидантними властивостями [12] або, можливо, інгібіторів антиоксидантних систем. Застосування інгібітору СОД не призвело до посилення інгібуючої дії граміцида ФП. Однак, було встановлено, що

за дії ДДК не відбувається зменшення фітотоксичної дії ФП у суміші з інгібіторами АЛС (рис. 2).

Рис.2. Загальний вигляд рослин вівса на 12 добу після обробки гербіцидами та інгібітором СОД. Варіанти:1.1.- контроль, 2.1.- ФП ($5 \cdot 10^{-4}$ М), 3.1. - ФП + АСФ ($5 \cdot 10^{-5}$ М) + ДДК (1 мМ).

Так, на 10-ту добу після обробки вміст хлорофілу *a* за дії суміші ФП + інгібітори АЛС був достовірно вищим, ніж за дії одного ФП (див. табл. 1), в той час, як при додаванні до суміші ДДК втрата хлорофілу *a* на 12 добу перевищила дію одного ФП (табл.2).

Таблиця 2.
Вміст фотосинтетичних пігментів у листках рослин вівса на 12-ту добу після дії ФП, його суміші з інгібіторами АЛС та інгібітором СОД

Варіант досліду	мкг/мг сирої речовини (M±m)		
	хлорофіл a	хлорофіл b	каротиноїди
контроль	1,02 ± 0,09	0,31 ± 0,02	0,30 ± 0,03
ФП ($5 \cdot 10^{-4}$ М)	0,19 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,16 ± 0,02
ДДК (1 мМ)	0,84 ± 0,04	0,36 ± 0,03	0,23 ± 0,02
ДДК + ФП	0,22 ± 0,03	0,11 ± 0,01	0,18 ± 0,02
ДДК + ФП + АСФ	0,17 ± 0,02	0,07 ± 0,01	0,15 ± 0,01

Нашими дослідженнями нещодавно було показано апоптозподібну деградацію ДНК за дії галоксифоп-*R*-метилу [13], що дає нам можливість стверджувати про

АФК-опосередковану [9] запрограмовану загибель клітин (ЗЗК) за дії граміноцидів. Оскільки застосування специфічного інгібітору СОД призвело до зменшення антагонізму у суміші граміноцидів з інгібіторами АЛС, то очевидно однією з причин антагонізму у сумішах даних гербіцидів є зростання активності СОД. В підтвердження отриманих нами даних служать літературні дані щодо виживання трансгенних рослин тютюну з надекспресією гена СОД за дії озону [14], дія якого також приводить до ЗЗК рослин [15]. Окрім цього, у трансгенних рослин, які відрізняються рівнем активності каталази і аскорбатпероксидази, індукція ЗЗК за дії патогенів і озону також негативно корелює з активністю даних антиоксидантних ферментів [16, 17]. Очевидно як і за дії інших стресорів, які викликають у рослин ЗЗК, для розвитку фітотоксичної дії граміноцидів надзвичайно важливими є механізми, пов'язані з генерацією і детоксикацією АФК. Однак, виявляється ці механізми не завжди є визначальними – так у подвійних мутантів за відсутністю активності каталази і цитозольної аскорбатпероксидази (apx1/cat2) спостерігається поява стійкості до окислювального стресу, ДНК-ушкоджуючих факторів, зокрема до дії гербіциду норфлуразолу (інгібітор синтезу каротиноїдів) і інгібується ЗЗК. Виявляється в даному випадку, поява стійкості пов'язана з активацією антиапоптозних білків [18]. В зв'язку з цим, саме з'ясування фізіологічної природи антагонізму в сумішах граміноциду ФП з інгібіторами АЛС, а зокрема участі антиоксидантної системи рослин, буде предметом наших подальших досліджень.

ВИСНОВКИ

1. Показано антагоністичне зменшення фітотоксичної дії граміноцидів у сумішах з гербіцидами інгібіторами АЛС, що підтверджувалося зростанням вмісту фотосинтетичних пігментів.
2. Встановлено, що блокування специфічним інгібітором активності антиоксидантного ферменту СОД призвело до зміни характеру взаємодії у суміші з антагоністичного на адитивний. Отримані результати є свідченням того, що антагоністичне зменшення фітотоксичності граміноцидів у сумішах пов'язане з стресовою реакцією рослин на дію гербіцидів інгібіторів АЛС, зокрема, очевидно, з підвищенням активності СОД.

Список літератури

1. Antagonism of diclofop control of wild oat (Avena fatua L.) by tribenuron /R.J. Baerg, J.W. Gronwald, C.V. Eberlin [et al.] //Weed Sci. – 1996. – Vol.44, N3. - P. 461 – 468.
2. Zhang J. Antagonism and synergism between herbicides: trends from previos studies //J. Zhang, A. Hamill, S. Weaver //Weed Tech. – 1995. - Vol. 9, N1. - P. 86 – 90.
3. Dechamps J.A. Antagonistic effect of MCPA on fenoxaprop activity /J.A. Dechamps, A.I. Hsiao, W.A. Quick //Weed Sci. – 1990. – Vol. 38, N1. – P. 62 – 66.
4. Mueller T. Antagonism of johnsongrass control with fenoxaprop, haloxyfop and sethoxydim by 2,4–D / T. Mueller, W. William, M. Barret //Weed Technol. – 1989. – Vol. 3, N1. – P. 86 – 89.
5. Мордерер Є.Ю. Бакові суміші гербіцидів. Застосування препаратів похідних сульфонілсечовини з похідними арилоксифеноксипропіонової кислоти для захисту посівів озимої пшениці та ярого ячменю / Є.Ю. Мордерер, Ю.Г. Мережинський // Захист рослин. – 2001. – № 10. – С. 11-12.

6. Bjelk L. Effect of chlorimuron and quizalofop on fatty acid biosynthesis / L. Bjelk, T. Monaco // Weed Sci. – 1992. – Vol.40, N1. – P. 1 – 6.
7. Мордерер Є.Ю. Внесок фундаментальної біології рослин в вирішення проблеми боротьби з бур'янами /Є.Ю. Мордерер //Физиология и биохимия культ. растений. – 2005. – 37, №6. – С.495 – 504.
8. Мордерер Є.Ю. Гербіциди: механізми дії та практика /Є.Ю. Мордерер, Ю.Г. Мережинський. - К.:Логос., 2009. – 1. - 377 с.
9. Паланиця М.П. Участь активних форм кисню у розвитку фітотоксичної дії гербіцидів – інгібіторів ацетил-КоА-карбоксилази: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. біол. наук: спец. 03.00.12 "Фізіологія рослин" /Марія Павлівна Паланиця. – Київ, 2010. – 21 с.
10. Asada K. Assay and inhibitors of spinach superoxide dismutase /K. Asada, M. Takanashi, M. Nagate //Agr. Biol. Chem. – 1974. - Vol.38, N2. - P. 471-473.
11. Welburn A.R. The spectral determination of chlorophylls a and b as well as total carotenoids using various solvents with spectrophotometry of different resolution / A.R. Welburn //J. of Plant Physiol. - 1994. – Vol. 144, N3. - P. 248– 254.
12. Вплив еліситору хітозану на фітотоксичність граміниціду феноксапроп-р-етилу з метрибузином /В.В. Трач, М.П. Паланиця, С.О. Гринюк [та ін.] //Физиология и биохимия культурн. растений. – 2011. – 43, №5. - С. 397-402.
13. Деградация ДНК проростков кукурузы (Zea mayz L.) при действии гербицида галоксифоп-R-метила: тез. докл. Международной научно-практической конференции [«Клеточная биология и биотехнология растений»], (Минск, 13-15 февраля 2013 года) - Белорусский государственный университет, 2013. – 252 с.
14. Elevated levels of superoxide dismutase protect transgenic plants against ozone damage / W. Van Camp, H. Willekens, C. Bowler [et al.] //Biotech. 1994. – Vol. 12, N2. - P. 165–168.
15. Oxidative burst and cell death in ozone-exposed plants /C. Langebartels, H. Wohlgemuth, S. Kschieschan [et al.] // Plant Physiol. Biochem. - 2002. – Vol. 40, N6. – P. 567–575.
16. Transgenic tobacco plants with reduced capability to detoxify reactive oxygen intermediates are hyperresponsive to pathogen infection /R. Mittler, H.E. Hallak, B.L. O¨rvar [et al.] //Proc. Natl. Acad. Sci. USA. - 1999. – Vol. 96, N24. - P. 14165–14170.
17. O¨rvar B.L. Pre-activating wounding response in tobacco prior to high-level ozone exposure prevents necrotic injury / B.L. O¨rvar, M.J. Pherson, B.E. Ellis // Plant J. – 1997. – Vol. 11, N2. – P.203–212.
18. Extranuclear protection of chromosomal DNA from oxidative stress /S. Vanderauwera, N. Suzuki, G. Miller [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. – 2011 – Vol. 108, N4. – P. 1711-1716.

Радченко М.П. Уменьшение антагонизма в смесях гербицидов с помощью специфического ингибитора активности супероксиддисмутазы / М.П. Радченко, А.М. Сычук, Э.Ю. Мордерер // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.161-168.

Изучали влияние специфического ингибитора активности супероксиддисмутазы на характер взаимодействия в баковой смеси гербицидов ингибиторов ацетил-КоА-карбоксилазы и ацетолактатсинтазы. Установлено, что фитотоксическое действие гербицида ингибитора феноксапроп-р-этила на растения овса антагонистически уменьшается в смесях с гербицидом ингибитором ацетолактатсинтазы. При добавлении ингибитора супероксиддисмутазы характер взаимодействия в смеси гербицидов менялся с антагонистического на аддитивный. Сделан вывод, что антагонистическое уменьшение фитотоксичности гербицидов ингибиторов ацетил-КоА-карбоксилазы в смесях может быть обусловлено увеличением активности актиоксидантного фермента супероксиддисмутазы, связанным со стрессовой реакцией растений на действие других гербицидов.

Ключевые слова: гербициды, характер взаимодействия гербицидов в смесях, ингибитор супероксиддисмутазы..

THE REDUCING OF ANTAGONISM IN THE MIXTURES OF HERBICIDES THROUGH SPECIFIC INHIBITOR OF SUPEROXIDE DISMUTASE

Radchenko M.P., Sychuk A.M., Morderer Ye.Yu.

Institute of Plant Physiology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Email: mpalanytsya.ifrg@i.ua

It was studied the effect of a specific inhibitor of the activity of superoxide dismutase on the nature of the interaction in tank mixtures of herbicides - inhibitors of acetyl-CoA carboxylase and acetolactatsynthase. It was established that under the addition of acetolactatsynthase inhibitors, the phytotoxic action of fenoxaprop-*p*-ethyl antagonistically decreases. Decreasing of herbicides phytotoxic action in the mixture was accompanied by increasing of photosynthetic pigments content. Compared with the variant where only herbicide fenoxaprpop-*p*-ethyl was applied under the mixture action chlorophyll a content increased in 1.8, chlorophyll b - 1.5 and carotenoids - 1.2 times, respectively. Adding of specific inhibitor of superoxide dismutase - diethyl-dithiocarbamate to antagonistic mixture of herbicides changed the character of interaction from antagonistic to additive. It is concluded that the antagonistic reducing of herbicides inhibitors of acetyl-CoA-carboxylase phytotoxicity in mixtures may be due to increased of antioxidant enzyme superoxide dismutase, associated with stress response of plants to the action of other herbicides. The article discusses the important role of the mechanisms, associated with the generation and detoxification of reactive oxygen species, in the development of phytotoxic action of herbicides - inhibitors of acetyl-CoA carboxylase, which induced pathogenesis associated with programmed cell death. In this regard, the physiological nature of antagonism in mixtures of fenoxaprop-*p*-ethyl with acetolactatsynthase inhibitors, and in particular the participation of antioxidant plants system, is the subject of our further research.

Keywords: herbicides, the interaction of herbicides in mixtures, inhibitor of superoxide dismutase.

References

1. Baerg R.J., Gronwald J.W., Eberlin C.V. and Stucker R.E., Antagonism of diclofop control of wild oat (*Avena fatua* L.) by tribenuron, *Weed Sci.*, **44**, 461(1996).
2. Zhang J., Hamill A. And Weaver S., Antagonism and synergism between herbicides: trends from previos studies, *Weed Tech.*, **9**, 86 (1995).
3. Dechamps J.A., Hsiao A.I. and Quick W.A. Antagonistic effect of MCPA on fenoxaprop activity, *Weed Sci.*, **38,** 62 (1990).
4. Mueller T., William W. and Barret M., Antagonism of johnsongrass control with fenoxaprop, haloxyfop and sethoxydim by 2,4–D, *Weed Technol.*, **3**, (1989).
5. Morderer Ye.Yu. and Merezhynsky Yu.G., Tank mixtures of herbicides. The use of sulfonylurea derivatives with derivatives of aryloxy phenoxy propionic acid for protection of winter wheat and spring barley, *Ukrainian Journal of Plants protection*, **10**, 11 (2001).
6. Bjelk L. and Monaco T., Effect of chlorimuron and quizalofop on fatty acid biosynthesis, *Weed Sci.*, **40**, 1 (1992).
7. Morderer Ye.Yu. The contribution of fundamental plant biology in solving the problem of weed control, *Ukrainian Journal of Physiology and biochemistry of cultivated plants*, **37**, 495 (2005).

8. Morderer Ye.Yu. and Merezhynsky Yu.G. *Herbicides: mechanisms of action and practice*, 377 p. (Logos, Kyiv, 2009).
9. Palanytsya M.P. The role of reactive oxygen species in the development of phytotoxic action of herbicides - inhibitors of acetyl-CoA carboxylase, *Thesis for a Phd degree in Biology, speciality 03.00.12 - Plant Physiology*, 21 p. (Institute of Plant Physiology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2010).
10. Asada K., Takanashi M. and Nagate M., Assay and inhibitors of spinach superoxide dismutase, *Agr. Biol. Chem.,* **38**, 471 (1974).
11. Welburn A.R., The spectral determination of chlorophylls a and b as well as total carotenoids using various solvents with spectrophotometry of different resolution, *J. of Plant Physiol.*, **144**, 248(1994).
12. Trach V., Palanytsya M.P., Grynyuk S.O. and Morderer Ye.Yu., Effect of elicitor chitosan on graminicide fenoksaprop-*p*-ethyl phytotoxicity with metrybuzyn, *Ukrainian Journal of Physiology and biochemistry of cultivated plants*, **43**, 397 (2011).
13. Sychuk A.M. and Radchenko M.P., The degradation of DNA of maize seedlings (*Zea mayz* L.) under the action of the herbicide haloxyfop-*R*-methyl, *Abstracts of International scientific-practical conference "Cell Biology and Biotechnology"* (Minsk, 2013), p.252.
14. Van Camp W., Willekens H., Bowler C., Bowler C., Van Montagu M., Inze´ D., Reupold-Popp P., Sandermann H.J. and Langebartels C., Elevated levels of superoxide dismutase protect transgenic plants against ozone damage, *Biotech.*, 12, 165 (1994).
15. Langebartels C., Wohlgemuth H., Kschieschan S., Gru¨n S., Sandermann H. Oxidative burst and cell death in ozone-exposed plants, *Plant Physiol. Biochem.*, 40, 567 (2002).
16. Mittler R., Hallak H.E., O¨rvar B.L., Van Camp W., Willekens H., Inse D. and Ellis B. Transgenic tobacco plants with reduced capability to detoxify reactive oxygen intermediates are hyperresponsive to pathogen infection, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **96**, 14165 (1999).
17. O¨rvar B.L., Pherson M.J. and Ellis B.E. Pre-activating wounding response in tobacco prior to high-level ozone exposure prevents necrotic injury, *Plant J.,* **11**, 203 (1997).
18. Vanderauwera S., Suzuki N., Miller G., van de Cotte B., Morsa S., Ravanat J., Hegie A., Triantaphylidès C., Shulaev V., Van Montagu M., Van Breusegem F. and Mittler R. Extranuclear protection of chromosomal DNA from oxidative stress, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.*, **108**, 1711 (2011).

Поступила в редакцию 26.08.2013 г.

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 169-175.

УДК 612.2:615.825

КОРРЕКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВНЕШНЕГО ДЫХАНИЯ МУЖЧИН ПОЖИЛОГО И СТАРЧЕСКОГО ВОЗРАСТА

Сафронова Н.С., Викулова Н.Н.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: tnu-fr@rambler.ru

В работе рассмотрены возрастные изменения, приводящие к уменьшению бронхиальной проходимости, жизненной емкости легких, увеличению физиологического мертвого пространства. Была выделена группа лиц с низкими значениями парциального давления углекислого газа в конечной порции выдыхаемого воздуха. Для данной группы была составлена программа респираторной коррекции с учетом возрастных изменений организма и величин парциального давления углекислого газа в альвеолярном воздухе. Проведенный курс дыхательной гимнастики способствовал формированию более рационального паттерна дыхания, ликвидации явлений гипервентиляции и гипокапнии у лиц пожилого и старческого возраста.
***Ключевые слова*:** капнография, гипокапния, метаболическая углекислота, респираторная коррекция.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время установлено, что в системе внешнего дыхания происходят закономерные инволютивные перестройки, связанные с процессами старения. Грудная клетка, дыхательные пути и легкие претерпевают структурные и функциональные изменения, приводящие к уменьшению бронхиальной проходимости, жизненной емкости легких, увеличению физиологического мертвого пространства, ухудшению вентиляционно-перфузионных отношений и созданию условий для последующего развития патологий [1]. Сегодня неоспоримым является факт взаимосвязи возрастных изменений и частоты возникновения заболеваний дыхательной системы.

Вместе с тем, включение компенсаторных механизмов позволяет поддерживать основные параметры дыхания на вполне достаточном уровне для обеспечения метаболических процессов в организме, особенно в состоянии покоя. Однако активизация одних звеньев системы приводит к изменению ряда других и не всегда имеет оптимальную направленность. Например, достижение определенной величины минутного объема дыхания у пожилых и стариков формируется преимущественно за счет его частотной составляющей, что приводит к чрезмерной элиминации метаболической углекислоты из организма [2, 3]. В конечном итоге, отмечается снижение парциального давления углекислого газа в альвеолярном воздухе и в артериальной крови. Развитие гипокапнического состояния не только способствует резкому падению приспособительных возможностей организма, но

также выступает мощным стимулятором патологических процессов [4]. Поэтому раннее выявление и своевременная коррекция гипокапнических и гипервентиляционных нарушений является необходимым условием профилактики возникновения серьезных заболеваний системы внешнего дыхания и, в целом, повышения уровня здоровья пожилого человека.

На сегодняшний день с целью улучшения функционального состояния дыхательной системы применяются различные методики респираторной гимнастики, дыхательные тренажеры, гипоксические или гиперкапнические факторы. Однако не так часто в их основу положен учет возрастных изменений организма и величин парциального давления углекислого газа в альвеолярном воздухе, что определяет необходимость дальнейшего изучения данного вопроса.

В связи с вышеизложенным, наше исследование было направлено на выявление вентиляторных расстройств у мужчин пожилого и старческого возраста и возможность их коррекции с помощью респираторной гимнастики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Было обследовано 60 мужчин в возрасте 60 – 84 года, без выраженной патологии дыхательной и сердечно-сосудистой систем. Данные капнографического исследования позволили выделить из обследуемых группу лиц 18 мужчин с низкими значениями парциального давления углекислого газа в конечной порции выдыхаемого воздуха. Для данной группы была составлена программа респираторной коррекции, включающая занятия дыхательной гимнастикой по 15 – 20 мин 5 раз в неделю в течение 6 недель.

Цель занятий – сформировать экономически более выгодный тип дыхания и повысить уровень углекислоты в альвеолярном воздухе.

Механика дыхания изучалась при помощи прибора «Спиро-Тест РС» с компьютерной обработкой регистрируемых показателей. При этом фиксировали минутный объём дыхания (V_E, л/мин)**,** дыхательный объём (VT, л), частоту дыхательных движений (f, цикл/мин), жизненную емкость легких (VC, л), ЖЕЛ вдоха (IVC, л), форсированную ЖЕЛ (FVC, л), объём форсированного выдоха за 1 секунду (FEV1, л), пиковую объёмную скорость (PEF, л/с), мгновенную объёмную скорость на уровне 25, 50, 75 % от форсированной ЖЕЛ (FEF25, FEF50, FEF75, л/с), ЖЕЛ выд (EVC, л), резервный объём вдоха (IRV, л), резервный объём выдоха (ERV, л). Оценивали уровень дыхания (LR, отн.ед) по соотношению ERV/IRV, также проводили пробу Тифно-Вотчала (FEV1/FVC, %).

Регистрация количественных показателей CO_2 во время выдоха проводилась с помощью ультразвукового проточного капнометра КП-01-«ЕЛАМЕД». Капнограмму записывали в состоянии относительного покоя в течение 3 минут. Регистрировали следующие показатели: тип вентиляции по $P_{ET}CO_2$, (мм рт.ст), показатель полезного цикла (T_E/T_i, отн. ед.), неравномерность дыхания (UB, %), долю мёртвого пространства в альвеолярной вентиляции (Vd/VE, %) [5].

Статистическая обработка полученных результатов исследований проводилась с использованием параметрических критериев.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обследование мужчин пожилого и старческого возраста позволило выявить ряд инволютивных перестроек, ограничивающих возможности эффективного функционирования дыхательного аппарата. В первую очередь было обнаружено уменьшение парциального давления углекислого газа до 32,8 ± 0,4 мм рт.ст., в конечной порции выдыхаемого воздуха, что согласно литературным источникам [5] соответствует в большинстве случаев его содержанию в альвеолярном воздухе. При этом доля мертвого пространства в альвеолярной вентиляции составила 29,5 ± 1,6 % (табл. 1).

Таблица 1.

Капнографические показатели обследуемых с гипокапническим типом вентиляции до и после курса дыхательной гимнастики (n=18, X±Sx)

Показатели	До воздействия	После воздействия	p
T_E/T_i, (отн.ед.)	0,59±0,04	0,74±0,06	< 0,05
UB, (%)	14,50±1,20	18,00±1,10	< 0,05
Тип вентиляции по $P_{ET}CO_2$, (мм рт.ст)	32,80±0,40	36,30±0,80	< 0,001
Vd/VE, (%)	29,46±1,60	25,80±2,00	< 0,05

Данный факт может найти объяснение не только в возрастных перестройках интенсивности метаболизма, но и в состоянии механики дыхания, обеспечивающей необходимый уровень инспираторного и экспираторного потоков, который во многом определяет газовый гомеостаз организма. Это в существенной мере относится к респираторной мускулатуре, функциональные возможности которой резко снижаются под влиянием процессов старения [6]. Причем дегенеративно-дистрофические нарушения затрагивают как инспираторные, так и экспираторные мышцы, что приводит к их ригидности, падению сократительной способности. Так, функциональная недостаточность инспираторных мышц проявилась снижением показателя IVC по отношению к должным значениям более чем на 37,0 %.

Возрастные изменения экспираторной мускулатуры отразились на скорости воздушного потока в бронхах большого калибра при форсированном выдохе [7]. Величина FEF25, которая определяется главным образом силой мышечного сокращения, в среднем была на 30 % меньше должных значений. Так же зарегистрировано значительное снижение PEF относительно должных величин в среднем на 26,0 % (табл. 2).

Обращает на себя внимание показатель минутного объема дыхания, который у всех обследуемых превышал значения физиологической нормы и в среднем по группе составил 16,2 ± 1,1 л/мин. Очевидно, достаточно высокий уровень вентиляции в этом возрасте следует рассматривать, как проявление возрастных структурных и функциональных перестроек с формированием тахипноического типа дыхания [8].

Таблица 2.
Показатели механики дыхания у мужчин пожилого и старческого возраста до и после курса дыхательной гимнастики (n=18, X±Sx)

Показатели		До воздействия	После воздействия	p
IVC, л	X±Sx	2,35±0,12	2,80±0,10	< 0,05
	%Дз	62,80	74,60	
FVC, л	X±Sx	3,05±0,11	3,21±0,12	> 0,05
	%Дз	85,50	89,80	
FEV1, л	X±Sx	2,45±0,15	2,66±0,13	> 0,05
	%Дз	84,40	91,50	
FEV1/FVC, %	X±Sx	81,60	83,80	> 0,05
PEF, л/с	X±Sx	5,40±0,10	5,70±0,10	< 0,05
	%Дз	74,00	78,50	
FEF25, л/с	X±Sx	4,65±0,13	5,04±0,12	< 0,05
	%Дз	70,50	76,60	
FEF50, л/с	X±Sx	3,47±0,16	3,78±0,08	< 0,05
	%Дз	82,80	89,10	
FEF75, л/с	X±Sx	1,67±0,16	1,78±0,14	> 0,05
	%Дз	93,10	99,20	

Примечание: % Дз - процентная доля от должных значений

Существенная роль в оценке состояния системы внешнего дыхания отводится показателям IRV и ERV, поскольку они в значительной степени формируют величину VC и оптимизируют дыхательный акт в условиях функциональной нагрузки [9]. Принято считать, чем меньше резервный объём выдоха относительно резервного объёма вдоха, тем ниже уровень дыхания, что и было характерным для обследуемых лиц. Соотношение ERV/IRV не превышало значений 0,33 ± 0,06 отн. ед. Очевидно, при таком уровне дыхания создаются дополнительные условия для усиления элиминации метаболического CO_2 из организма и устанавливается состояние низкого парциального давления углекислого газа в альвеолярном воздухе [1].

В результате проведенного курса дыхательной гимнастики, направленной на коррекцию паттерна дыхания обследуемых и постепенного накопления углекислого газа в альвеолах до нормокапнического уровня, произошли определенные изменения в системе внешнего дыхания. В первую очередь, следует отметить уменьшение частоты дыхательных движений на 11,5 %, ($p < 0,05$), при этом объем легочной вентиляции снизился на 30 %, ($p < 0,001$). Систематическое выполнение комплекса динамических и статических дыхательных упражнений способствовало укреплению как инспираторной, так и экспираторной мускулатуры, привело к увеличению величины VC и перераспределению доли ее составляющих. Особого внимания заслуживает факт, что на фоне повышения уровня дыхания до 0,44 ± 0,06 отн.ед., ($p < 0,05$), произошел рост значений показателя полезного цикла на 25 %, ($p < 0,05$). В этой связи можно предположить, что одновременно с укорочением

времени фазы выдоха произошло усиление ее активности. Повышение функциональных возможностей реберно-диафрагмального механизма дыхания отразилось на величинах показателей IVC, PEF и FEF25, которые в среднем возросли на 5 – 9 %, ($p < 0,05$), и приблизились к должным значениям.

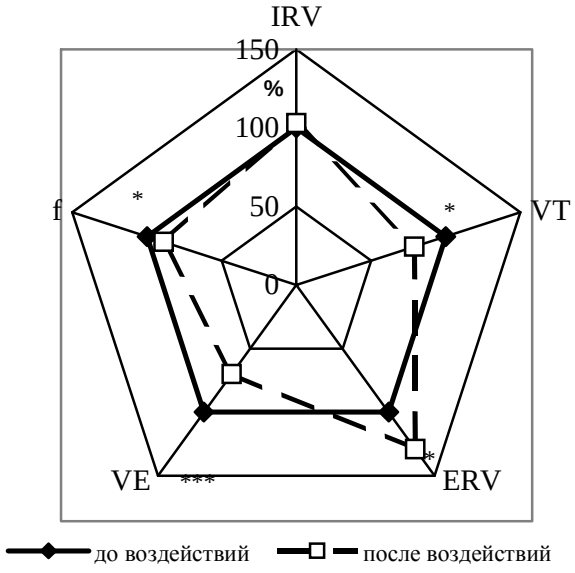


Рис 1. Изменения показателей легочной вентиляции и структуры ЖЕЛ у мужчин пожилого и старческого возраста до и после курса дыхательной гимнастики.
Примечание: * $p < 0,05$; *** $p < 0,001$

В свою очередь, изменение характера дыхания сопровождалось накоплением углекислого газа в альвеолярном воздухе до нормокапнического уровня. Также важным положительным эффектом предложенной коррекции можно считать уменьшение доли мертвого пространства в альвеолярной вентиляции до 25,8 ± 2,0% ($p < 0,05$).

Таким образом, проведенный курс дыхательной гимнастики способствовал формированию более рационального паттерна дыхания, ликвидации явлений гипервентиляции и гипокапнии у лиц пожилого и старческого возраста.

Результаты исследования дают основание заключить, что в гериатрической практике получение эффективного результата респираторной коррекции возможно только на основе тщательного анализа возрастных изменений системы внешнего дыхания и ее адаптационных возможностей в процессе старения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены возрастные изменения, ограничивающие возможности для обеспечения эффективной легочной вентиляции у мужчин пожилого и старческого возраста. Отмечено снижение скорости инспираторного и экспираторного потока относительно должных значений на 10 – 35 %.
2. Для мужчин пожилого и старческого возраста характерным явился тахипноический тип и низкий уровень дыхания, способствующий избыточной элиминации метаболической углекислоты через легкие.
3. Проведенный курс дыхательной гимнастики способствовал уменьшению величины легочной вентиляции на 30 %, ($p < 0,001$), за счет формирования нормопноического типа дыхания, увеличение показателя уровня дыхания на 29 % ($p < 0,05$), что обусловило повышение парциального давления углекислого газа в альвеолах лёгких до $36,3 \pm 0,8$ мм рт.ст, ($p < 0,001$).

Список литературы

1. Коркушко О.В Возрастные особенности тканевого кислородного обмена и окислительных процессов у долгожителей / О.В. Коркушко, Л.А. Иванов // Буковинський мед. вісник. – 2011. – № 3. – С. 193—199.
2. Батагов С.Я. Структурные и функциональные изменения дыхательной системы, развивающиеся в процессе старения / С.Я. Батагов // Особенности течения и лечения заболеваний у жителей блокадного Ленинграда, лиц пожилого и старческого возраста. Вып. 1. Заболевания легких. – СПб., 2008. – С. 38—41.
3. Винницкая Р.С., Маркосян А.А. Диффузионная способность легких / Р.С. Винницкая, А.А. Маркосян // Успехи физиол. наук. – 1984. – 1, № 3. – С. 89—99.
4. Коркушко О.В. Неспецифические заболевания легких в гериатрической практике./ О.В. Коркушко - К.: Здоров'я, 1984. – 224 с.
5. Бяловский Ю.Ю. Капнография в общеврачебной практике / Ю.Ю. Бяловский, В.Н. Абросимов. – Рязань.: Дело, 2007. – 142 с.
6. Miller M. R. Structural and physiological age-associated changes in aging lungs / M. R. Miller // Semin. Respir. Crit Care Med. – 2010. – 31. – P. 521—527.
7. Кузнецова В.К. Критерии оценки границ нормальных значений параметров, рассчитываемых из регистрации отношений поток-объём-время маневра форсированной жизненной ёмкости легких выдоха / В.К. Кузнецова, Е.С. Аганезова // Пульмонология – 1996. – В. 1. – С. 125–132
8. Бреслав И.С. Регуляция дыхания / И.С. Бреслав, В.Д. Глебовский – Ленинград: Наука, 1981. – 280 с.
9. Pride N. B. Ageing and changes in lung mechanics // Eur. Respir. J. – 2005. – 26, № 4. – P. 563—565.

Сафронова Н.С. Корекція функціонального стану системи зовнішнього дихання чоловіків похилого і старечого віку / Н.С. Сафронова, Н.М. Вікулова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 169-175.

У роботі розглянуті вікові зміни, що призводять до зменшення бронхіальної прохідності, життєвої ємності легень, збільшення фізіологічного мертвого простору. Була виділена група осіб з низькими значеннями парціального тиску вуглекислого газу в кінцевій порції повітря, що видихається. Для даної групи була складена програма респіраторної корекції з урахуванням вікових змін організму і величин парціального тиску вуглекислого газу в альвеолярному повітрі. Проведений курс дихальної гімнастики сприяв формуванню більш раціонального патерну дихання, ліквідації явищ гіпервентиляції і гипокапнії у осіб похилого та старечого віку.

Ключові слова: капнографія, гіпокапнія, метаболічна вуглекислота, респіраторна корекція.

CORRECTION OF THE FUNCTIONAL STATE OF EXTERNAL BREATH SYSTEM OF ELDERLY AND SENILE AGE MEN

Safronova N.S., Vikulova N.N.

Taurida National V. I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: tnu-fr@rambler.ru

The age functional changes leading to reduction of bronchial permeability, vital capacity of lungs, increase of physiological dead space, deterioration of ventilation-perfused relations considered in the work. Tachypnoitic type and low level of breath is characteristic for men of elderly and senile age. It leads to excessive elimination of metabolic carbonic acid through lungs. Decrease of partial pressure of carbonic gas in alveolar air is marked. Development of hypocapnic condition promotes to sharp fall of adaptive possibilities of an organism. Data of capnographic researches have allowed allocating from examined people a group of persons with low values of partial pressure of carbonic gas in a final portion of expiratory air. For the given group the program of respiratory correction taking into account age changes of an organism and magnitudes of partial pressure of carbonic gas in alveolar air has made. The followed course of respiratory gymnastics promoted to formation of more rational pattern of breath, liquidation of the phenomena of hyperventilation and a hypocapnia in persons of elderly and senile age, to increase of force of respiratory muscles, improvement of bronchial permeability, installation of normopnoic breath type. Results of research give the basis to conclude that in geriatric practice receiving of effective result of respiratory correction is possible only because of the careful analysis of age changes of external breath system and its adaptable possibilities in the process of aging.
Keywords: capnographia, hypocapnia, metabolic carbonic acid, respiratory correction.

References

1. Korkushko O.V., Ivanov L.A., Age features of tissue oxygen metabolism and oxidative processes in long-livers, Bukovinskij medical. bulletin, **3**, 193 (2011).
2. Batagov S.J., The structural and functional changes in the respiratory system, developing in aging, Lung disease, **1**, 38, (2008).
3. Vinnytskaya P.S., Markosian A.A., The diffusion capacity of the lungs, Success of Physiol. Science, 3, 89, (1984).
4. Korkushko O.V. Unspecific pulmonary disease in the geriatric practice, (K.: Health, 1984), p 224.
5. Byalovsky J.J., Abrosimov V.N. Capnography in therapeutic practice (Ryazan.: Business, 2007) p 142.
6. Miller M. R. Structural and physiological age-associated changes in aging lungs, Semin. Respir. Crit Care Med., **31**, 521 (2010).
7. Kuznetsova V.K., Aganezova E.S., The evaluation criteria of the normal the parameter values calculated of registration flow-volume relationships, the maneuver of forced expiratory vital capacity, Pulmonology, **1**,125 (1996).
8. Breslav I.S., Glebovskiy V.D., Regulation of breathing, (Leningrad: Nauka, 1981) p 280.
9. Pride N. B. Ageing and changes in lung mechanics, Eur. Respir. J, **4**, 563 (2005).

Поступила в редакцию 14.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 176-188.

УДК 37.037.1:796.332:611.738.14

ОСОБЛИВОСТІ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ЕЛЕКТРОМІОГРАМИ M.GLUTEUS MAXIMUS У КВАЛІФІКОВАНИХ ФУТБОЛІСТІВ У ВПРАВІ «РОЗГИНАННЯ СТЕГНА СТОЯЧИ»

Сіренко П.О.[1,2], Королінська С.В.[2], Сіренко Ю.П.[3]

[1]ФК «Металіст», Харків, Україна
[2]Національний фармацевтичний університет, Харків, Україна
[3]Львівський Національний медичний університет ім. Данила Галицького, Львів, Україна
E-mail: sirenko-pavel@mail.ru

Стаття присвячена проблемі вдосконалення фізичної підготовки кваліфікованих футболістів. Нами досліджено і визначено оптимальний кут положення ноги у вправі «розгинання стегна стоячи», для прояву максимальної біоелектричної активності великого сідничного м'язу. В процесі дослідження ми опрацювали електроміограму м'язу *m. gluteus maximus* 17 гравців ФК «Металіст» віком 19 – 35 років на підставі максимального зусилля на протязі п'яти секунд на нерухомий важіль тренажеру. Досліджені нами положення знаходяться в межах конструктивних особливостей тренажеру. Результати аналізу сегментів електроміографії дозволили зробити висновки, що положення стегна під кутом (-15) градусів є положенням найменшого перекриття актиноміозинових філаментів в саркомері даного м'яза. Отриманні нами дані також свідчать про те, що прояви біоелектричної активності виконуючого протидію великого сідничного м'язу, з досліджуваних нами положень, під прямим кутом згинання, є максимальними, та мають найбільші передумови для прояву сили.
Ключові слова: електроміографія, кут прикладеного зусилля, розгинання стегна стоячи, футбол, великий сідничний м'яз.

ВСТУП

Специфіка сучасного футболу являє собою сукупність спеціальних прийомів, що використовуються в грі в різних поєднаннях для досягнення поставленої мети на підставі переміщення в просторі різних сегментів тіла. Майстерність футболіста визначається умінням виробляти раціональні дії в умовах жорсткого дефіциту часу і простору [1]. Високі результати можуть бути досягнуті при цьому лише при ефективному управлінні тренувальним процесом. Цілком очевидно, що проблема високої якості управління у спорті може бути успішно вирішена за допомогою надійного і об'єктивного апарату контролю [2].

Багаторазово показано, що оволодіння раціональної технікою рухів неможливо без належного рівня розвитку основних рухових якостей у яких приймають участь більшість м'язів опорно-рухового апарату. Це стає можливим лише при умові раціонально організованого учбово-тренувального процесу який передбачає глибоке розуміння сутності м'язового скорочення в контексті виконання спеціальної вправи.

Основними засобами спеціальної фізичної підготовки є спеціальні підготовчі вправи, які дозволяють розвивати фізичні здібності, специфічні для конкретної

спортивної гри. Але реалії сьогодення вимагають більш глибокого розуміння змісту біоелектричних процесів які відбуваються в контрактильних системах під час переміщення нижньої кінцівки назад з елементом протидії зовнішньому опору під час виконання специфічного елементу (Рис.1). На теперішній час визначення взаємного положення рухомих сегментів, положення стегна відносно вертикальної вісі, в якому, в випадку нашого дослідження, великий сідничний м’яз, може проявити свою максимальну біоелектричну активність і відповідно до досліджень Gordon A. M., Huxsley A. F., Julian F. J. (1966), Заціорський В. М. (1981), Luca de C. J. (1997) максимальне зусилля, стає елементом, що потребує детального вивчення [3–5].

Рис. 1. Рух при ударі по м’ячу головою в падінні (Железняк Ю.Д., Портнов Ю.М., Савін В.П., Лексаков А.В., 2004).

Нові підходи до змісту спеціальної фізичної підготовки кваліфікованих футболістів, на підставі глибокого аналізу сутності м’язового скорочення в відповідності до кута прикладеного зусилля, є однією з найбільш актуальних проблем, рішення якої дозволить забезпечити зростання спортивної майстерності гравця. При відборі спеціальних вправ ми, як і ряд інших авторів, Гаджиев Г.М., Годік М. А., Костюкевич В. М., пропонуємо виходити, перш за все, з структурно-динамічної та анатомо-фізіологічної їх відповідності, а проведення поверхневого електроміографічного дослідження дає змогу усвідомити сутність скоротливих можливостей обраних м’язів рухомого сегменту[6–8]. При цьому обрані вправи повинні представляти собою елементарну структурно-функціональну модель рухової дії з м'ячем [9, 10].

Більшість фахівців, Зеленцов А.С., Гаджиев Г.М., Голденко В.А., Лісенчук Г.А., Кочетков А.П., Годік М.А., Костюкевич В.М., Шамардін В.Н. прийшли до єдиної думки, що рівень досягнень у футболі залежить від взаємозв’язку фізичної, технічної, психологічної та тактичної підготовленості [11, 6, 12, 13, 14, 7, 15, 1]. Таке розуміння сприяє створенню щодо чітких уявлень про основних складових спортивних досягнень, дозволяє визначити пріоритетні напрямки вдосконалення, систематизувати методи і засоби впливу на організм спортсмена. Жодна з цих сторін підготовленості ізольовано не проявляється, не може бути виміряна і врахована в чистому вигляді [16]. Змагальна діяльність в спортивних іграх складна й різноманітна, системно і цілісно проявляються в взаємозв'язку: фізичних якостей і

прийомів техніки; фізичних якостей і тактичних дій; прийомів техніки і тактичних дій. Все це відбувається в умовах взаємодії спортсменів між собою в командних іграх, що необхідно враховувати в тренувальному процесі. У спортивних іграх як один з найважливіших компонентів слід розглядати і цільову точність, яку можна вважати специфічною і провідною якістю змагальної діяльності [17]. Цільова точність спортивних іграх, має тісний зв'язок зі спеціальною витривалістю і служить «тонким» індикатором ступеня впливу «гострих» фізичних навантажень [17]. Спеціалізованність навантажень передбачає їх розподіл на групи залежно від ступеня їх подібності до змагальної діяльності [18].

Розглядаючи наше дослідження, на підставі роботи на механічному тренажері ми моделюємо вправу, даючи навантаження на м’язи які активно використовуються футболістами під час навчально-тренувального процесу і змагальної діяльності [9, 10]. Для більш детального аналізу відповіді м’язу на навантаження ми використовуємо електроміографію – метод дослідження нервово-м'язової системи за допомогою реєстрації електричних потенціалів м'язів.

Електроміографія є методом визначення локалізації зусилля на певну ділянку м'яза або генералізованої дії на окремий контрактильний сегмент, в залежності від вихідного положення, початкового кута та важеля. Дана методика є достатньо інформативною та водночас доступною для використання в умовах поточного контролю на підставі запису біопотенціалів з поверхні тіла людини – інтерференційної (поверхневої) електроміограми (ІЕМГ) [19]. Проведені дослідження дають змогу розглянути біоелектричну активність певної контрактильної ділянки м’яза, а на підставі вище означеного чинника об'єктивно оцінки кут положення кінцівки (в випадку проведеного нами дослідження положення стегна відносно вертикальної вісі), для прояву максимальної біоелектричної активності. Цим положенням є положення найбільшого перекриття актиноміозинових філаментів в саркомері.

Costill D.L., Fink W.J., Flynn M., Kirwan J., (1987) розглядали скоротливі можливості м’яза в залежності від його довжини і встановили, що в положенні максимального натягування здатність мускула продукувати силу практично нівелюється [20]. Ратов И.П. (1972), Зациорский В.М. (1981) також відзначали, що при зменшені або збільшені довжини м’яза величина перекриття змінюється, сила падає [21, 4]. Даний чинник буде знаходитись в безпосередній залежності від кількості поперечних мостиків, що дотикаються з актиновими філаментами. Зменшення площі перекривання цих філаментів скорочує кількість поперечних містків, які необхідні для утворення сили [22]. В професійному спорті проведення даних досліджень дає змогу визначити локалізацію зусилля на певну ділянку м'язу або генералізованої дії на групу, в залежності від вихідного положення (початкового кута та важеля) рухомого сегменту [9, 10]. В випадку нашого дослідження – положення найбільшого перекриття актиноміозинових філаментів в саркомері *m.gluteus maximus*. Gordon A.M., Huxsley A.F., Julian F.J. (1966) дослідили, взаємозв’язок сили, що проявляється контрактильними компонентами і довжиною м’яза, зауважуючи на те, що вона найбільша в певній середній довжині [3]. Встановили, при одночасній реєстрації довжини саркомеру, сили тяги і перекриття

актиноміозинових філаментів в саркомері, що сила контрактильних компонентів максимальна при найбільшому перекритті даних ділянок. Певна середня довжина в якій контрактильні компоненти м'яза можуть проявляти найбільше зусилля називається «довжиною спокою» [4].

Вихідні положення в яких ми впроваджуємо наші дослідження залежать від конструктивних особливостей тренажеру та здатності великого сідничного м'язу розтягуватись в елементі згинання. Даний рух в кульшовому суглобі – це рух, при якому передня поверхня стегна наближається до тулуба і вся нижня кінцівка виявляється розташована до переду від фронтальної площини, проходить через суглоб. В цілому амплітуда активного згинання стегна менше пасивного. Положення колінного суглоба також впливає на амплітуду згинання: при розігнутому колінному суглобі згинання в кульшовому суглобі досягає 90°, а при зігнутому (Рис.2.) може доходити до 120° і навіть більше. Амплітуда пасивного згинання в кульшовому суглобі завжди перевищує 120°, і відповідно залежить від положення колінного суглобу [23]. В даному положенні зігнута гомілка наближує дистальні ділянки кріплення двосуглобових *m.biceps femoris, m.semitendinosus, m.semimembranosus* до їх проксимальних частин, що не лімітує можливу амплітуду руху стегна вперед. При положенні прямої ноги цей рух буде обмежений здатністю м'язів задньої групи стегна розтягуватись. Розігнута гомілка в комбінації з рухом згинання в кульшовому суглобі, віддаляють ділянки кріплення двоголового, напівсухожилкового і напівперетичастого м'язів, складають передумови для максимального натягнення даних контрактильних сегментів [24].

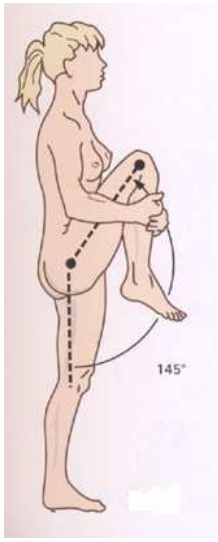


Рис. 2. Амплітуда пасивного згинання стегна (Капанджи А. И., 2010).

Проводячи дослідження на даному тренажері необхідно враховувати специфіку вихідного положення, що вводить умови виконання вправи в стандартні для всіх досліджуваних межі: 1 – тулуб та опорна нога розташовані в одній площині

вертикально; 2 – носок безопорної ноги вперед; 3 – пояс верхніх кінцівок в опорі; 4 – вісь обертання важеля на рівні точки обертання кутоміра.

1 – розташування тулуба та опорної ноги в загальній вертикальній площині запобігає неконтрольованому нахилу тулуба, що передбачає відповідну зміну кута прикладення зусилля внаслідок віддалення ділянок кріплення великого сідничного м'язу;

2 – скерування носка безопорної ноги вперед нівелює ймовірний акцент залучення, в залежності від положення стегна, контрактильних сегментів задньолатеральної (при скеруванні носка назовні) чи задньомедіальної (при скеруванні носка досередини) областей;

3 – положення поясу верхніх кінцівок в опорі слугує додатковим фактором підтримання рівноваги;

4 – вісь обертання важеля на рівні точки обертання кутоміра (на підставі регулювання опорної платформи вгору-вниз) дозволяє стандартизувати умови виконання вправи для спортсменів різного зросту [25].

Кут прояву максимальної біоелектричної активності *m.gluteus maximus* під час виконання вправи «розгинання стегна стоячи» на теперішній час в літературі освітлений недостатньо, що складає об'єктивні передумови для її ґрунтовного вивчення. Детальний опис біоелектричної активності великого сідничного м'язу в структурі статичної протидії, дає змогу визначити оптимальний кут положення зігнутого стегна для найбільшого перекриття актиноміозинових філаментів даної контрактильної ділянки.

Цілком зрозуміло, що проблема побудови високої якості управління у фізичній підготовці професійних футболістів може бути успішно вирішена за допомогою сучасних методів дослідження нервово-м'язової системи і реалізована в побудові комплексів спеціальних вправ, які регламентовані кутами прояву максимальної біоелектричної активності і, ймовірно, прояву максимального зусилля рухомого сегменту [9, 1].

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Метою дослідження є визначення експериментальним шляхом оптимального кута для прояву максимальної біоелектричної активності *m.gluteus maximus* у вправі «розгинання стегна стоячи».

Методи та організація дослідження. Безпосередньо перед проведенням обстеження нами було проведено розминку на еліпсоїдному степпері на протязі 10 хвилин з поступовим підвищенням навантаження від 30 до 120 Вт. з темпом 80 кроків на хвилину і наступним відпочинком 5 хвилин, виконанням вправ для розвитку гнучкості.

У досліджені взяли участь 17 гравців ФК «Металіст» віком 18 – 35 років. Дослідження проводили на учбово-тренувальній базі ФК «Металіст» в першій половині дня за допомогою комп'ютерного електронейроміографа науково-виробничого підприємства DX – Системи «М-ТЕСТ» що відповідає технічним умовам ТУУ33.1-30428373-004-2004, призначений для реєстрації і аналізу ЕМГ. Використовували електроди Ag/AgCL Skintact easitabs RT34 з клейкою основою.

Відповідно даних Ніколаєва С. Г. (2003, 2010) ми використовували електроди з довільною міжелектродною відстанню: активний електрод кріпили в зоні іннервації – над черевцем (повздовж) м'яза, в проекції рухової зони, а референтний – на дистальній частині, області сідничного бугра [26, 27]. Заземлюючий електрод розташовуємо на дистальній частині протилежної кінцівки. Його приєднуємо до відповідної клеми на електродній панелі електроміографа [26].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження здійснювали на механічному тренажері «розгинання стегна стоячи» з можливістю регулювання кута важеля протидії (зменшуючи кут положення стегна відносно вісі тулуба) правою та лівою ногою почергово на підставі ваги що не дає змогу зрушити важіль тренажера під кутами -15˚, 0˚, 20˚, 40˚, 70˚ и 90˚(Рис. 3 – 90˚, Рис. 4 – -15˚), передбачає застосуванням піддослідним максимального зусилля.

Рис. 3. Положення кут 90 градусів.

Рис. 4. Положення кут -15 градусів

Визначення кута між стегном і вертикальною площиною (об'єднує вісі тулуба і опорної ноги) проводили за допомогою фотогоніометричного дослідження. Точку «0» зміни кута (вісі обертання кутоміра) встановлюємо на рівні великого вертлюга, одна бранша по вісі стегна, інша по бічній поверхні тулуба. Регламентація кута прикладеного зусилля і відстань важеля протидії від вісі обертання регламентована конструктивними особливостями тренажера, та є стандартною для всіх досліджуваних.

Визначали такі показники як: максимальна амплітуда (мкВ) – максимальна амплітуда,що спостерігається на даній ділянці інтерференційної міограми; середня амплітуда (мкВ) – середня амплітуда даної ділянки аналізу інтерференційної міограми; середня частота – середня частота даної ділянки аналізу інтерференційної

міограми; порівняльний коефіцієнт – відношення середньої амплітуди до середньої частоти даної ділянки аналізу інтерференційної міограми (мкВ·с).

Таблиця 1

Показники інтерференційної електроміограми *m.gluteus maximus*, кут згинання стегна 90, 70, 40 градусів (n=15; p=0,95)

Показники	*90*		*70*		*40*	
	права нога	*ліва нога*	*права нога*	*ліва нога*	*права нога*	*ліва нога*
Амплітуда макс. (мкВ)	13405,44± 1285,4	13036,87± 1237,2	12240,00± 1215,7	11935,16± 1154,4	11082,88± 1101,1	11129,57± 1112,3
Амплітуда сер. (мкВ)	2412,48± 237,9	2405,15± 225,6	2944,68± 281,7	2678,85± 251,2	3105,75± 311,3	3095,34± 303,4
Частота сер. (Гц)	121,4± 11,2	123,7± 11,7	101,7± 9,6	98,6± 9,9	98,3± 9,3	95,2± 9,4
Порівняльний коеф. (мкВ·с)	19,86± 1,77	19,44± 1,81	28,92± 2,45	27,16± 2,64	31,58± 3,03	32,51± 3,12

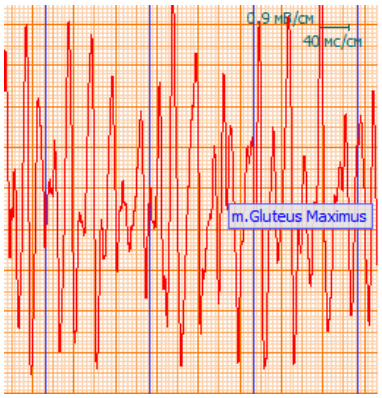


Рис. 5. Фрагмент інтерференційної міограми (кут 90 гр.).

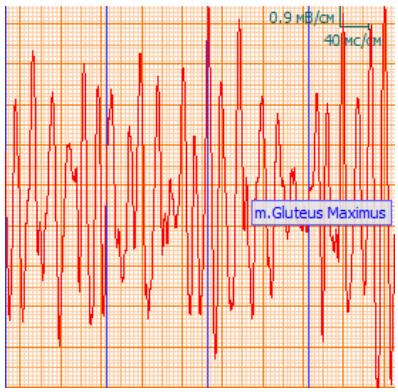


Рис. 6. Фрагмент інтерференційної міограми (кут 70 гр.).

В таблиці внесений середній показник з сімнадцяти досліджуваних, мінімальний і максимальний показники враховані як хибні і не прийняті в систему підрахунку. В своєму досліджені ми встановили швидкість просування «стрічки» в межах 200 мс/см., підсилення (амплітуду що відображається) сигналу 5 мВ/см., при поточному значені швидкості відкликів 40 мс/см., і поточному значені посилення відкликів 0,9 мВ/см. Отримані показники аналізували методами статистики з використанням програми Microsoft Excel 2007.

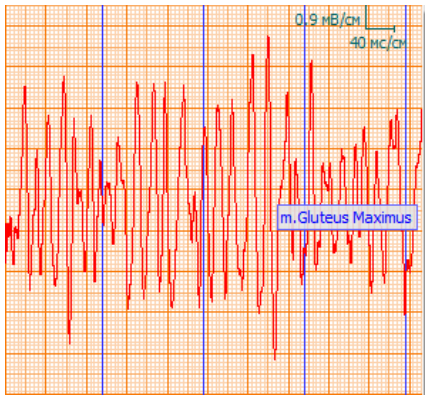


Рис.7. Фрагмент *інтерференційної міограми (кут 40 гр.).*

Таблиця 2

Показники інтерференційної електроміограми *m.gluteus maximus*, кут згинання стегна 20, 0, -15 градусів (n=15; p=0,95)

Показники	*20*		*0*		*-15*	
	права нога	*ліва нога*	*права нога*	*ліва нога*	*права нога*	*ліва нога*
Амплітуда макс. (мкВ)	10542,72± 998,4	10217,83± 1002,5	8942,08± 865,3	8723,32± 851,1	7748,80± 742,7	7650,45± 739,1
Амплітуда сер. (мкВ)	3298,11± 330,1	3110,34± 305,4	2854,38± 273,4	2863,35± 261,8	2422,50± 239,9	2237,47± 215,7
Частота сер. (Гц)	94,6± 8,8	92,1± 9,1	88,5± 8,6	86,3± 8,4	73,1± 7,1	71,0± 6,9
Порівняльний коеф. (мкВ·с)	34,88± 3,37	33,77± 3,15	32,26± 3,08	33,18± 3,14	33,14± 3,23	31,51± 3,07

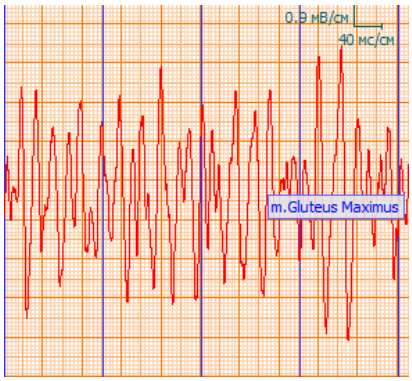


Рис. 8. Фрагмент інтерференційної міограми (кут 20 гр.).

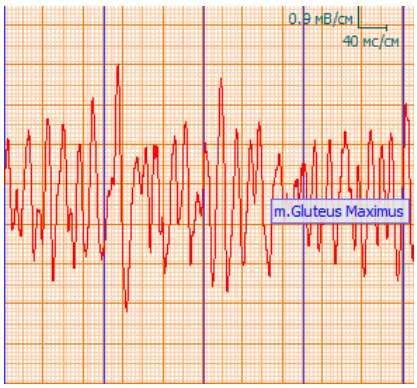


Рис. 9. Фрагмент інтерференційної міограми (кут 0 гр.).

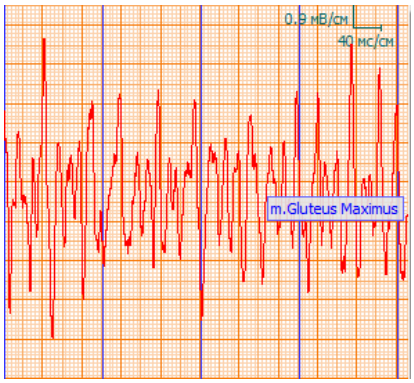


Рис.10. Фрагмент інтерференційної міограми (кут - 15 гр.).

В відповідності до конструктивних характеристик тренажеру, нами було досліджено біоелектричну активність *m.gluteus maximus* в шести різних положеннях. Ми спостерігаємо найвищу біоелектричну активність даного м'язу під кутом згинання стегна (90) градусів. При зменшенні кута положення стегна відносно вертикальної вісі ми відмічаємо відповідну зміну показників ІЕМГ. Спираючись на результати проведеного дослідження можемо припустити, що відповідності до теорії Gordon A.M., Huxley A.F., Julian F.J. і Заціорського В.М. та ін. нами було визначено положення «довжини спокою» для великого сідничного м'язу [3, 4]. На рівні значущості 0,05 результати дисперсійного аналізу свідчать про наявність відмінностей біоелектричних характеристик м'язів для різних кутів прикладеного зусилля.

ВИСНОВКИ

Проаналізувавши ІЕМГ *m.gluteus maximus* у вправі «розгинання стегна стоячи» на комбінованому механічному тренажері можемо зробити висновки, що положення стегна 90 градусів, з досліджуваних нами, є оптимальним для найбільшого перекриття актиноміозинових філаментів в саркомері даного м'язу (Рис.5; Таб.1).

При спрямуванні стегна донизу показники ІЕМГ великого сідничного м'язу зменшуються і досягають свого мінімального прояву при положенні кінцівки (-15) градусів (Рис. 4, 10; Таб. 2), що свідчить про те, що даний кут, з досліджуваних нами, є положенням найменшого перекриття актиноміозинових філаментів в саркомері досліджуваного м'язу.

Перспектива подальших досліджень полягає у подальшому вивчені перерозподілу біоелектричної активності зовнішніх м'язів тазового поясу та стегна при ротації ноги назовні чи досередини. Потребують подальшого вивчення співвідношення, в відповідності до зміни вихідних положень, показників максимальної, середньої амплітуд (мкВ), середньої частоти (Гц) та порівняльного коефіцієнта.

Проведення даних досліджень дозволить оптимізувати учбово-тренувальний процес кваліфікованих футболістів визначивши положення прояву максимальної біоелектричної активності залучених до спеціальної вправи м'язів.

Список літератури

1. Шамардін В. М. Моделювання підготовленості кваліфікованих футболістів. / В. М. Шамардін. – Дніпропетровськ : Пороги, 2002. – 200 с.
2. Запорожанов В. А. Контроль в спортивной тренировке / В. А Запорожанов. – К. : Здоров'я, 1988. – 142 с.
3. Gordon, A. M. The variation in isometric tension with sarcomere length in vertebrate muscle fibres / A. M. Gordon, A. F. Huxley, F. J. Julian // Journal of Physiology, 1966. – V. 184. – P. 170–192.
4. Зациорский В. М. Биомеханика двигательного аппарата человека / В. М. Зациорский, А. С. Аруин, В. Н. Селуянов. – М. : Физкультура и спорт, 1981. – 143 с.
5. Luca de C. J. The use of surface Electromyography in biomechanics / Luca de C. J // Journal Applied Biomechanics. – 1997. – №13. – P. 135–163.
6. Гаджиев Г. М. Структура соревновательной деятельности как основа комплексного контроля и планирования подготовки футболистов высокой квалификации: автореф. дис. ... канд. пед. наук / Г. М. Гаджиев. – М., 1984. – 24 с.
7. Годік М. А. Физическая подготовка футболистов / М. А Годік. – М. : Терра-Спорт, Олимпия Пресс, 2006. – 272 с.,ил.
8. Костюкевич В. М. Теоретико-методичні аспекти тренування спортсменів високої кваліфікації: навч. посібн. / В. М. Костюкевич. – Вінниця : Планер, 2007. – 272 с.(12)
9. Сіренко П. О. Особливості інтерференційної електроміограми м'язів-розгиначів гомілки кваліфікованих футболістів в контексті спеціальної вправи / П. О. Сіренко, С. В. Королінська, Ю. П.Сіренко // Педагогіка, психологія та медико-біологічні проблеми фізичного виховання і спорту. – 2013. – №7 – С.70–76.
10. Сіренко П. О. Особливості інтерференційної електроміограми прямого м'язу стегна у кваліфікованих футболістів в контексті спеціальної вправи / П. О. Сіренко, С. В. Королінська, Ю. П. Сіренко // Педагогіка, психологія та медико-біологічні проблеми фізичного виховання і спорту. – 2013. – №8 – С.92–98.
11. Зеленцов А. С. Технико-тактические действия футболистов: проблемы совершенствования. / А. С. Зеленцов, В. В. Лобановский, Е. А. Разумовский. // Футбол. Ежегодник. – М.: ФиС, 1982. – С. 9-13.
12. Голденко, Г. А. Индивидуальные программы технико-тактической подготовки футболистов высокой квалификации с учетом особенностей соревновательной деятельности : автореф. дис. ... канд. пед. наук / Г. А. Голденко. – М., 1984. - 21 с.
13. Лисенчук Г. А. Тактика футбола / Г. А. Лисенчук, В. Г. Лоос, В. Г. Догадайло. – Киев, 1991. – 86,[2] с. ил. – (Респ. науч.-метод. каб. М-ва Украины по делам молодежи и спорта).
14. Кочетков, А. П. Целостный подход в работе тренера с профессиональной командой по футболу : учебно-метод. пособие / А. П. Кочетков. – М.: Принт, 2000. – 138 с.
15. Костюкевич В. М. Контроль і аналіз змагальної діяльності в елітному футболі / В. М. Костюкевич // Фізична культура, спорт та здоров'я нації: зб. наук. праць. – Випуск 9. – Вінниця, 2010. – С. 80–88.
16. Платонов В. Н. Общая теория подготовки спортсменов в олимпийском спорте. / В. Н. Платонов. – Киев : Олимпийская литература, 1997. – С. 59–131.
17. Ивойлов А. В. Средства и методы обеспечения функциональной устойчивости точностных движений в спортивной деятельности : автореф. дис. ... докт. пед. наук / А. В. Ивойлов. – Малаховка, 1987. – 51 с.
18. Горбунов Г. Д. Психопедагогика спорта / Г.Д. Горбунов. – М. : Физкультура и спорт, 1986. – 208 с.
19. Вовканич Л. Особливості інтерференційної електроміограми м'язів лучників під час виконання змагальної вправи / Л. Вовканич, Б. Виноградський, В. Ткачек // Спортивна наука України. – 2012. – № 4 (48). – С. 3–9.
20. Costill D. L. Muscle fiber composition and enzyme activities in elite female distance runners / D. L.Costill, W. J. Fink, M. Flynn, J. Kirwan // International Journal of sport Medicine. – 1987. – №8. – P. 103–106.

21. Ратов И. П. Исследование спортивных движений и возможностей управления изменением их характеристик с использованием технических средств: автореф. дис. … докт. пед. наук / И. П. Ратов. – М., 1972. – 24 с.
22. Gollnick P. D. The identification of fiber type in skeletal muscle: a continual dilemma / P. D. Gollnick, D. R Hodson // Exercise and Sport Sciences Reviews. – 1986. – №14. – P. 81–104.
23. Капанджи А. И. Нижняя конечность: Функциональная анатомия / А. И. Капанджи. – Том 2. – М. : Эксмо, 2010. – 352 с.
24. Сиренко П. А. Физическая реабилитация двигательного аппарата в профессиональном спорте / П. А. Сиренко. – Харьков : Нове слово, 2008. – 200 с.
25. Сиренко П. А. Специальные и превентивные упражнения в профессиональном футболе / П. А. Сиренко. – Харьков : Нове слово, 2012. – 244 с. : ил. и табл.
26. Николаев С. Г. Практикум по клинической электромиографии / С. Г. Николаев. – изд. 2-е, перераб. и доп. – Иваново : Иван. гос. мед. академия, 2003. – 264 с.
27. Николаев С. Г. Атлас по электромиографии / С. Г. Николаев. – Иваново : ИПК ПресСто, 2010. – 468 с.

Сиренко П.А. Особености интерференционной электромиограммы m. gluteus maximus у квалифицированных футболистов в упражнении «разгибание бедра стоя» / П.А. Сиренко, С.В. Королинская, Ю.П. Сиренко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.176-188.

Статья посвящена проблеме совершенствования физической подготовки квалифицированных футболистов. Нами исследованы и определен оптимальный угол положения ноги в упражнении «разгибание бедра стоя», для проявления максимальной биоэлектрической активности большой ягодичной мышцы. В процессе исследования мы иисследовали электромиограмму мышцы m.gluteus maximus 17 игроков ФК «Металлист» в возрасте 19 - 35 лет на основании максимального усилия на протяжении пяти секунд на неподвижный рычаг тренажера. Исследованные нами положения находятся в пределах конструктивных особенностей тренажера. Результаты анализа сегментов электромиографии позволили сделать выводы, что положение бедра под углом (-15) градусов положением малейшего перекрытия актиномиозинових филаментов в саркомере данной мышцы. Полученные нами данные также свидетельствуют о том, что проявления биоэлектрической активности выполняющей противодействие большой ягодичной мышцы, из исследуемых нами положений, под прямым углом сгибания, являются максимальным, и имеют наибольшие предпосылки для проявления силы.

Ключевые слова: электромиография, угол приложенного усилия, разгибание бедра стоя, футбол, большая ягодичная мышца.

FEATURES INTERFERENCE ELEKTROMIOGRAM M.GLUTEUS MAXIMUS FOR SCILLED PLAYERS IN THE EXERCISE "UNBENDING THIGH FROM STANDING POSITION"

Sirenko P.O.[1 2], Korolinska S.V.[2], Sirenko Yu.P. [3]

[1]FC «Metalist»
[2]National University of Pharmacy, Kharkiv
[3]DanyloHalytsky Lviv National medical university
E-mail: sirenko-pavel@mail.ru

The article is devoted to the improvement of the physical training of skilled players. We have investigated and determined the optimal angle of the legs in the exercise "unbending thigh from standing position" for the manifestation of a maximum of bioelectrical activity

of m. gluteus maximus. During the research we worked EMG of 17 players of FC «Metalist» at the age of 19 – 35 years old for five seconds maximal isometric contraction of this muscle in six different positions that are within the design features of the simulator.
The results of our researching show manifestation of bioelectrical activity performing resistance of gluteus maximus to the hip flexion angle of 90 degrees are the highest among positions that we have explored. We are seeing a changing in the basic parameters of electromyogram m.gluteus maximus in accordance with the state of tension or convergence of muscle attachment sites which are also in the direct ratio of the mutual and correlative vertical position of the legs and body.
We assume that namely position of 90 degrees unbending thigh where overlapping actomyosin filaments in the sarcomere is the maximum with an appropriate amount of "bridges" formed in the implementation of certain terms of the regulation of static strength exercises is a position of some medium-length "length of rest" – length of the contractile components of the muscle can exhibit the greatest effort.
According to the position of the thigh, yaw downwards we are observing corresponding changes in the bioelectric activity of its manifestations, reaching the lowest rate to the maximum possible angle thigh straightening.
We assume that when the angle of impact on the stationary a lever simulator, and the corresponding change in the bioelectric activity of muscles manifestations because of convergence of fastening areas, the power will drop.
The results of the analysis segments EMG led to conclusion that the angle of -15 degrees hip position has the smallest manifestations of bioelectric activity of performing resistance of m. gluteus maximus.
Our data also show that the angle of 90 degrees hip position from investigated statements is position of the maximum bioelectrical activity m. gluteus maximus and has the best prerequisites for the manifestation of the force.
Keywords: electromyography, the angle of the applied force, unbending thigh from standing position, football, m. gluteus maximus.

References

1. Shamardin V.M. *Modeliuvannja pidgotovlenosti kvalifikovanykh futbolistiv* [Simulations traning skilled players], Dnipropetrovsk, Thresholds, 2002, 200 p.
2. Zaporganov V. A. *Kontrol' v sportivnoyi trenirovke* [Control in sports training], Kiev, Zdorov'ya, 1988, 142 p.
3. Gordon A. M., Huxley A. F., Julian F. J. The variation in isometric tension with sarcomere length in vertebrate muscle fibres. *Journal of Physiology*, 1966,vol. 184,pp. 170–192.
4. Zaciorskij V. M., Arunin A. S., Seluianov V. N. Biomekhanika dvigatel'nogo aparata cheloveka [Biomechanics of human musculoskeletal system], Moscow, Physical Culture and Sport, 1981, 143 p.
5. Luca de C. J. The use of surface Electromyography in biomechanics. Journal Applied Biomechanics, 1997, vol. 13. pp. 135–163.
6. Gadjiev G. M. Struktura sorevnovatelnoyi deyatelnosti kak osnova kompleksnogo kontrolia i planirivaniia podgotovki futbolistov visokoyi kvalifikaciyi [The structure of competitive activity as a basis for integrated planning and control football training qualifications], Cand. Diss., Moscow, 1984, 24 p.
7. Godik M. A. Phisicheskaia podgotovka futbolistov [Physical training of football players], Moskow, Terra-Sport, Olimpiya Press, 2006, 272 p.
8. Kostiukevich V. M. Teoretiko-metodichni aspekti trenuvannia sportsmeniv visokoyi kvalifikaciyi [Theoretical and methodological aspects of training athletes qualified], Vinnica, Planer, 2007, 272 p.
9. Sirenko P. A., Korolinska S. V., Sirenko Iu. P., Pedagogika, psihologia ta mediko-biologichni problemi

fizicnogo vihovanna I sportu [Pedagogics, psyhology, medical-biological problems of physical training and sports], 2013, vol. 7, pp. 70–76.
10. Sirenko P. A., Korolinska S. V., Sirenko Iu. P., Pedagogika, psihologia ta mediko-biologichni problemi fizicnogo vihovanna I sportu [Pedagogics, psyhology, medical-biological problems of physical training and sports], 2013, vol. 8, pp. 92–98.
11. Zelencov A. S. Tehniko-takticheskiye deystviia futbolistov: problemi sovershenstvovaniia [technical and tactical actions football players: problems of improving], Moskow, FiC, 1982, pp. 9–13.
12. Goldenko G. A. Individualniye programmi tehniko-takticheskoyi podgotovki futbolistov visokoyi kvalifikaciyi c uchetom sorevnovatel'noyi deyatel'nosti [Individual programs of technical and tactical training of highly skilled players with the characteristics of competitive activity], Cand. Diss., Moscow, 1984, 21 p.
13. Lisenchuk G. A. Taktika futbola [Football tactics], Kiev. 1991, 86 p.
14. Kochetkov A. P. Celoctnyi podhod v robote c profesional'noyi komandoyi po futboly [Holistic approach to work coach with a professional team in football], Moscow, Print, 2000, 138 p.
15. Kostiukevich V. M. Phizichna kul'tura, sport ta zdorovya nacii [Physical education, sport and Health of the Nation], 2010, vol. 9, pp. 80–88.
16. Platonov V. N. Obshaia teoriia podgotovki sportsmenov v Olimpijskom sporte [A general theory of preparation of sportsmen in Olympic sport], Kiev, Olympic Literature, 1997, 584 p.
17. Ivoiylov A. V. Sredstva I metodi obesoecheniiafunkcional'noyi ustoyichivosti tochnostnih dvigeniyi v sportivnoyi deyatel'nosti [The means and methods to ensure the stability of the functional accuracy of movements in sports activity], Doct.Diss., Malachovka, 1987, 51 p.
18. Gorbunov G. D. Psihopedagogika sporta [Psychopedagogy sports], Moscow, Physical Cultere and Sports, 1986, 208 p.
19. Vovkanich L., Vinograds'kij B., Tkachek V. Sportivna nauka Ukrayini [Sport science of Ukraine], 2012, vol.4 (48), pp. 3–9.
20. Costill D. L., Fink W. J., Flynn M., Kirwan J. Muscle fiber composition and enzyme activities in elite female distance runners. International Journal of sport Medicine, 1987, vol. 8, pp. 103–106.
21. Ratov I.P. Issledovanije sportivnykh dvizhenij i vozmozhnostej upravlenija izmeneniem ikh kharakteristik s ispol'zovaniem tekhnicheskikh sredstv [The study of sports movements and change management capabilities of their characteristics using technical means], Doct.Diss., Moscow, 1972, 24p.
22. Gollnick P. D., Hodson D. R. The identification of fiber type in skeletal muscle: a continual dilemma. Exercise and Sport Sciences Reviews, 1986, vol. 14, pp. 81–104.
23. Kapandgi A. I. Nignyaia konechnoct': Funkcional'naia anatomiia [Lower limb: Functional Anatomy], Moscow, Acsmo, 2010, 352 p.
24. Sirenko P. A. Fizicheskaja reabilitacija dvigatelnogo apparata v professional'nom sporte [Physical rehabilitation of the musculoskeletal system in professional sports], Karkov, Novoje slovo, 2008, 200 p.
25. Sirenko P.A. Special'nye I preventivnye uprazhnenija v profesionaljnom futbole [Special and preventive exercises in professional foothball], Karrkov, Novoje slovo, 2012, 244 p.
26. Nikolaev S.G. Praktikum po klinicheskoj electromiografii [Workshop on clinical electromyography], Ivanovo, ISMA Publ., 2003, 264 p.
27. Nikolaev S.G. Atlas po elektromiografii [Atlas of electromyography], Ivanovo,EIS Presto, 2010, 468 p.

Поступила в редакцию 16.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 189-195.

УДК [612.66+616-092.19]:577.15

УРОВЕНЬ ТЕСТОСТЕРОНА И АЛЬДОКЕТОРЕДУКТАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ КРОВИ, ПЕЧЕНИ И СЕРДЦА КРЫС РАЗНОГО ВОЗРАСТА

Сухова Л.Л.[1], Волкова Ю.В.[1], Грабовецкая Е.Р.[2], Давыдов В.В.[1]

[1]ГУ "Институт охраны здоровья детей и подростков НАМН Украины", Харьков, Украина
[2]Харьковский национальный медицинский университет, Украина
E-mail: vaddavydov@mail.ru

В работе был изучен эффект тестостерона на альдокеторедуктазную активность печени и сердца крыс разного возраста. Исследования показали, что возрастное изменение уровня тестостерона в крови 3 месячных крыс не сопровождается изменением альдокеторедуктазной активности гомогенатов сердца и печени. После парентерального введения тестостерона повышение альдокеторедуктазной активности происходит только в гомогенатах печени 3 месячных крыс. В сердце 1,5- и 3-месячных животных при этом не происходит модуляции ферментативной активности. На основании данных о тканеспецифических особенностях структуры изоферментного спектра альдокеторедуктаз печени и сердца делается вывод о том, что тестостерон принимает участие в регуляции синтеза только определенных изоферментов альдокеторедуктаз печени.
***Ключевые слова**:* тестостерон, альдокеторедуктаза, сердце, печень, пубертат.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее нами было установлено, что на этапе полового созревания возрастает чувствительность организма к оксидативному стрессу [1, 2]. Как следствие того в пубертатном возрасте повышается заболеваемость подростков патологией сердечно-сосудистой, центральной нервной и эндокринной систем, желудочно-кишечного тракта и др. [3, 4]. Одной из причин возникновения этого феномена может быть возрастная модуляция активности альдокеторедуктаз (альдегидредуктаз и альдозоредуктаз), как ферментов катализирующих восстановление цитотоксических карбонильных продуктов свободнорадикального окисления в мало токсические алкоголи [5 – 7]. Принимая во внимание тот факт, что на этапе полового созревания в организме происходит повышение продукции половых гормонов, можно предположить их участие в регуляции синтеза альдокеторедуктаз и, тем самым, изменении ответа организма на оксидативный стресс в процессе онтогенеза. Вместе с тем все еще отсутствуют четкие представления о влиянии половых гормонов на альдокеторедуктазную активность тканей внутренних органов в процессе индивидуального развития. Учитывая это, целью данной работы явилось изучение эффекта тестостерона на альдокеторедуктазную активность печени и сердца крыс разного возраста.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Работа выполнена на 40 крысах самцах линии Вистар двух возрастных групп: 1 – 1,5-месячные (пубертат) и 2 – 3-месячные (ранний половозрелый возраст). Животных этих возрастов подразделяли на 2 подгруппы: 1 – крысы, которым в течение трех дней внутримышечно вводили раствор тестостерона на стерильном растительном масле в дозе 0,07 мг / 100 г массы и 2 – животные, которым внутримышечно вводили эквивалентный объем стерильного растительного масла (контрольная группа).

Эвтаназию проводили путем декапитации под легким эфирным наркозом. Собирали кровь, извлекали печень и сердце. Отмывали их от крови и готовили 30% гомогенаты на 0,01 М натрий-фосфатном буфере рН 7,0 при помощи стеклянного гомогенизатора Поттера-Эльвегейма с тефлоновым пестиком. Полученные гомогенаты центрифугировали при 1000 об/мин в течение 3 минут на рефрижераторной центрифуге РС-6. Супернатанты использовали в исследованиях. Все процедуры проводили при 4 – 6 ^{o}C.

Для определения активности альдокеторедуктаз пробу гомогената вносили в кварцевую кювету спектрофотометра, содержащую (конечные концентрации) 0,1 М глицин-NaOH буфер (рН 10,0), 0,0005 М окисленного NAD и 0,05 М бензилового спирта [8].

Определение общего содержания тестостерона проводили с помощью иммуноферментного метода с использованием наборов фирмы Гранум.

В специальных экспериментах проводили фракционирование альдокеторедуктаз гомогенатов и крови интактных крыс при помощи метода аналитического электрофореза на пластинках с агарозой. Для этой цели использовали набор реактивов и пластинки для разделения белков Cormay Gel Protein 100 (Cormay, Польша). На пластинку наносили по 5 мкл гомогената. Фракционирование альдокеторедуктаз проводили в течение 30 минут при напряжении 100 v. В качестве электродного буфера использовали трис-барбиталовый буфер из набора. Разделение альдокеторедуктаз проводили на приборе для электрофореза Solar (Белоруссия).

Окрашивание пластинок после электрофореза проводили в специальном окрашивающем растворе в течение 30 минут при 37^{0}C. Для его приготовления 30 мг NAD, 17,5 мг нитросинего тетразолия и 1 мг феназинметасульфата растворяли в 45 мл 0,1 М глицин-NaOH буфера (рН 10,0). Приготовленный раствор фильтровали, после чего в него дополнительно вносили 0,486 мл бензилового спирта, растворенного в 0,75 мл метанола [9].

Содержание белка в пробах определяли по методу O. Lowry et al. (1951).

Результаты экспериментальных исследований подвергались статистической обработке по методу Wilcoxon-Mann-Whitney. Различия между данными считались достоверными при $P < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты соответствуют представлениям о том, что в пубертатном возрасте возрастает секреция тестостерона, уровень которого

достигает максимального значения на этапе половой зрелости (рис. 1). Вместе с тем, проведенные исследования не позволили обнаружить одновременного повышения альдокеторедуктазной активности ни в гомогенатах печени, ни в гомогенатах сердца (табл. 1). На это указывают результаты статистической обработки показателей ферментативной активности в гомогенатах печени и сердца 1,5- и 3-месячных крыс.

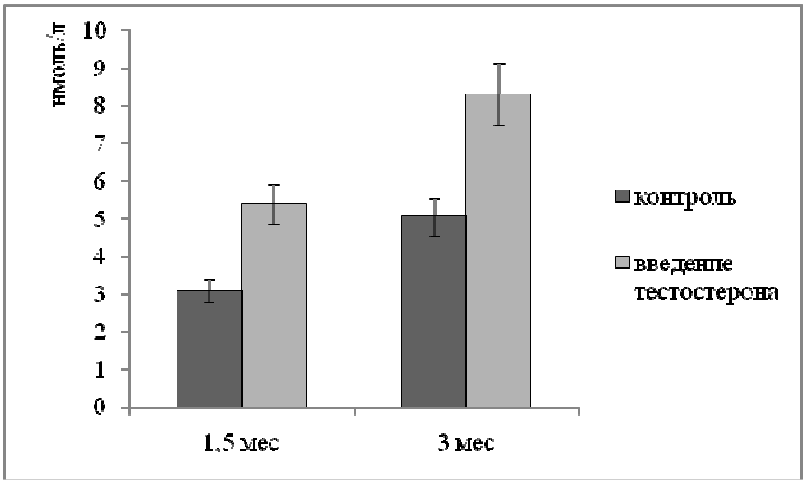


Рис. 1. Уровень тестостерона в крови крыс разного возраста и его изменение при парентеральном введении гормона

После парентерального введения тестостерона в гомогенатах сердца животных всех исследованных возрастных групп не выявлялось статистически достоверного изменения альдокеторедуктазной активности (табл.). В тоже время в гомогенатах печени крыс 3 месячного возраста после курса внутримышечного введения тестостерона происходило увеличение ферментативной активности на 80% по сравнению с ее уровнем у животных контрольной группы.

Таблица

Альдокеторедуктазная активность гомогенатов печени и сердца крыс разного возраста контрольной группы и после внутримышечного введения тестостерона, *нмоль/(мин•мг белка), Me±Se, n=5*

орган	1,5 месяца		3 месяца	
	контроль	введение тестостерона	контроль	введение тестостерона
печень	438,9 ± 30,2	376,0 ± 5,4	249,8 ± 31,9	449,6 ± 39,1*
сердце	379,4 ± 20,2	408,4 ± 37,1	467,0 ± 60,9	510,4 ± 29,2

Примечание: * - P < 0,05 по сравнению с контрольной группой;

Таким образом, существенное увеличение уровня тестостерона в крови после его парентерального введения сопровождалось повышением альдокеторедуктазной активности только в печени крыс раннего половозрелого возраста. В сердце появлялась лишь тенденция к возникновению подобного сдвига. Все это свидетельствует о тканеспецифическом и возраст-зависимом эффекте тестостерона на продукцию альдокеторедуктаз в организме.

Известно, что альдокеторедуктазы в организме млекопитающих представлены множественными формами [10]. Принимая это во внимание, можно предположить существование тканеспецифических и возрастных особенностей в структуре их изоферментного спектра. И действительно проведенные нами исследования позволили установить специфические особенности строения спектра альдокеторедуктаз гомогенатов сердца и печени крыс [11].

Использование аналитического электрофореза позволило выявить в гомогенате печени крыс 4 фракции альдокеторедуктаз (рис. 2). Как следует из представленного рисунка, 3 и 4 фракции по своей электрофоретической подвижности близки к фракции 1 сыворотки крови.

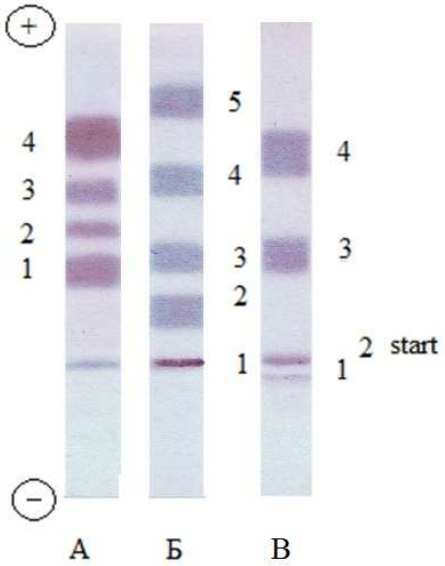


Рис. 2. Разделение альдокеторедуктаз сыворотки крови (А), гомогената сердца (Б) и печени (В) крыс в агарозном геле. Цифрами обозначена последовательность электрофоретических фракций на электрофореграмме.

При электрофоретическом исследовании гомогенатов сердца в них выявляется 4 отрицательно заряженные фракции альдокеторедуктаз (рис. 2) и одна, не обладающая электрофоретической подвижностью, остающаяся на линии старта. Фракции 2 и 3 приближаются по своей подвижности к фракции 1 сыворотки крови,

фракция 4 – близка по электрофоретической подвижности к 3 фракции, а 5 – к 4 фракции сыворотки крови.

Обращает на себя внимание тот факт, что у крыс обеих возрастных групп количество электрофоретических фракций альдокеторедуктаз в гомогенатах печени и сердца остается одинаковым.

Таким образом, изоферменты альдокеторедуктаз печени отличаются по электрофоретической подвижности от изоферментов сердца. В этой связи становится понятной причина тканеспецифического эффекта тестостерона. Очевидно, данный гормон выступает в качестве индуктора синтеза только определенных изоферментов альдокеторедуктаз, которые образуются в печени половозрелых крыс. Однако для окончательного решения вопроса о существовании возрастных и тканеспецифических особенностей регуляции синтеза изоферментов альдокеторедуктаз требуется проведение специальных экспериментов, чему будут посвящены наши дальнейшие исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Возрастное повышение уровня тестостерона в крови 3 месячных крыс не сопровождается параллельным изменением альдокеторедуктазной активности гомогенатов сердца и печени.
2. Парентеральное введение тестостерона сопровождается повышением альдокеторедуктазной активности в гомогенатах печени только у 3 месячных крыс и не сопровождается модуляцией ферментативной активности в сердце 1,5- и 3-месячных животных.
3. Изоферменты альдокеторедуктаз печени отличаются по электрофоретической подвижности от изоферментов альдокеторедуктаз сердца. Тестостерон принимает участие в регуляции синтеза определенных изоферментов альдокеторедуктаз печени.

Список литературы

1. Волкова Ю.В. Влияние иммобилизационного стресса на содержание продуктов свободнорадикального окисления липидов и белков в субклеточных фракциях мозга крыс разного возраста / Ю. В. Волкова, В. В. Давыдов // Укр. біохім. журн. - 2009.- т. 81, № 2.- С. 45-49.
2. Волкова Ю. В. Влияние иммобилизационного стресса на свободнорадикальное окисление белков и липидов в субклеточных фракциях печени крыс разного возраста / Ю. В. Волкова, В. В. Давыдов // Эксперимен. і клініч. медицина - 2009.- № 2.- С. 16-22.
3. Коренев Н. М. Артериальная гипертензия у подростков. Прогнозування та профілактика артеріальної гіпертензії в дитячому та підлітковому віці: матеріали симп. - Харьков. - 2001.- С. 3-7.
4. Коренев М. М. Клініко-гемодинамічні показники формування церебральних порушень у підлітків з первинною артеріальною гіпертензією / М. М. Коренев, О. М. Носова // Педіатрія, акушерство та гінекологія. - 2002. - 2.- С. 15-18.
5. Spycher S. 4-hydroxy-2,3-trans-nonenal induces transcription and expression of aldose reductase / S. Spycher // Biochem. Biophys. Res. Commun. - 1996.- 226, 2.- P. 512-516.
6. Koch Y. H. Aldehyde reductase gene expression by lipid peroxidation end products, MDA and HNE / Y. H. Koch, Y. S. Park, M. Takahashi // Free Radic. Res. - 2000.- 336.- P. 739-746.
7. Davydov V. V. Possible role of aldehyde's scavenger enzymes during aging / V. V. Davydov, N. M. Dobaeva, A. I. Bozhkov // Exp.Gerontol.- 2004.-Vol. 39.- P. 11-16.

8. Bosron W. F. Triphosphate nucleotide-linked aldehyde reductases / W. F. Bosron, R. L. Praire // JBC. – 1972. – vol. 247, №14. – P. 4480–4485.
9. Nihmat A. Aldose reductase from human psoas muscle / A. Nihmat, T.G. Flynn // J. Biol. Chem. – 1989. – 264, № 5. – P. 2906–2911.
10. Давыдов В. В. Физиологическая и патофизиологическая роль эндогенных альдегидов. / В.В. Давыдов, А. И. Божков, О. К. Кульчицкий - Saarbrucken: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 240 с.
11. Сухова Л. Л. Альдокеторедуктазы печени и сердца интактных и иммобилизированных крыс разного возраста / Л. Л. Сухова, В. В. Давыдов // Проблемы старения и долголетия. – 2012. – Т. 21, №4. - С. 455-461.

Сухова Л.Л. Рівень тестостерону і альдокеторедуктазна активність крови, печінки та серця щурів різного віку / Л.Л. Сухова, Ю.В. Волкова, Є.Р. Грабовецька, В.В. Давидов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 189-195.

В роботі було вивчено ефект тестостерону на альдокеторедуктазну активність печінки і серця щурів різного віку. Дослідження показали, що вікова зміна рівня тестостерону в крові 3-місячних щурів не супроводжується зміною альдокеторедуктазної активності гомогенатів серця і печінки. Після парентерального введення тестостерону підвищення альдокеторедуктазної активності відбувається лише в гомогенатах печінки 3-місячних щурів. У серці 1,5- і 3-місячних тварин при цьому не відбувається модуляції ферментативної активності. На підставі даних про тканиноспецифічні особливості структури ізоферментного спектру альдокеторедуктаз печінки і серця можна зробити висновок про те, що тестостерон бере участь в регуляції синтезу лише окремих ізоферментів альдокеторедуктаз печінки.

***Ключові слова**:* тестостерон, альдокеторедуктаза, серце, печінка, пубертат.

TESTOSTERONE LEVEL AND ALDO-KETO REDUCTASE ACTIVITY OF BLOOD, LIVER AND HEART IN THE DIFFERENT AGES RATS

Sukhova L.L.[1], Volkova Y.V.[1], Grabovetskaya E.R.[2], Davydov V.V.[1]

[1]State Establishment "Institute for Children and Adolescent Health Care of the National Academy of Medical Sciences of Ukraines", Kharkov, Ukraine
[2]Kharkov National Medical University, Ukraine
E-mail: vaddavydov@mail.ru

It is known that susceptibility to oxidative stress is increased during puberty. It is followed by an increasing occurrence of the pathologies of cardiovascular, endocrine and central nervous system, gastrointestinal tract, etc. during this period of ontogenesis. One of the causes of this phenomenon may be age- modulation of aldo-keto reductases (aldehyde reductases and aldose reductases), which catalyze the reduction of cytotoxic carbonyl products of free radical oxidation [1 - 3]. During puberty, the production of sex hormones is increased. It can be assumed that they are involved in the regulation of aldo-keto reductase synthesis and thereby alter the body's response to oxidative stress during ontogenesis. The purpose of the work was to study the effect of testosterone on aldo-keto reductase activity in the liver and heart of rats at different ages.

Work has been carried out on male Wistar rats of two age groups (1,5 - and 3 -month-old animals). The rats of both ages were administered intramuscularly testosterone solution on sterile vegetable oil. The second (control) group of both ages was administered intramuscularly the equivalent volume of sterile vegetable oil. Aldo-keto reductase activity and testosterone level were determined in the homogenates of rat liver and heart. Aldo-keto reductase fractionation was performed in the blood homogenates of intact rats by analytical electrophoresis.

The obtained data suggest that age-related changes of testosterone levels in the blood of 3 month-old rats are not accompanied by a parallel change in aldo-keto reductase activity in the heart and liver homogenates. It is noted that parenteral administration of testosterone was accompanied by an increased aldo-keto reductase activity in liver homogenates of 3-month-old rats, and was not accompanied by a modulation of enzymatic activity in the heart of the 1,5 - and 3 -month-old animals.It is established that the aldo-keto reductase isoenzymes in the liver have different electrophoretic mobility than the aldo-keto reductase isoenzymes in the heart. We conclude that testosterone is involved in the regulation of the synthesis of certain aldo-keto reductase isozymes in the liver.

Keywords: testosterone, aldo-keto reductase, heart, liver, puberty

References

1. Volkova Y. V., Davydov V. V., The influence of stress on the content of free radical oxidation products in subcellular brain fractions in rats at pubertal age, *Ukr. Biochem. J.*, **81**, 45 (2009).
2. Volkova Y. V., Davydov V. V., Influence of immobilization stress on free radical protein and lipid oxidation in subcellular liver fractions in rats of different age groups, *Exper.Clin. Med.*, **2**, 16 (2009).
3. Korenev N. M., Arterial hypertension at adolescent. *Abstracts of Symposium "Prediction and prevention arterial hypertension in childhood and adolescence"* (Kharkov, 2001), p. 3.
4. Korenev N. M., Nosova E. M., Clinical and hemodynamic parameters of the cerebral vascular disorders formation at adolescents with primary arterial hypertension, *Pediatrics, obstetrics and gynecology*, **2**, 15 (2002).
5. Spycher S., 4-hydroxy-2,3-trans-nonenal induces transcription and expression of aldose reductase, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **226**, 512 (1996).
6. Koch Y. H., Park Y. S., Takahashi M., Aldehyde reductase gene expression by lipid peroxidation end products, MDA and HNE, *Free Radic. Res.*, **336,** 739 (2000).
7. Davydov V. V., Dobaeva N. M., Bozhkov A. I., Possible role of aldehydes scavenger enzymes during aging, *Exp.Gerontol*., **39**, 11 (2004).
8. Bosron W. F., Praire R. L., Triphosphate nucleotide-linked aldehyde reductases, *J. Biol. Chem*., **247**, 4480 (1972).
9. Nihmat A., Flynn T.G., Aldose reductase from human psoas muscle, *J. Biol. Chem*., **264**, 2906 (1989).
10. Davydov V. V., Bozhkov A. I., Kulchitsky O. K., *Physiological and pathophysiological role of endogenous aldehydes*, 240 p. (Palmarium Academic Publishing, Saarbrucken, 2012).
11. Sukhova L.L., Davydov V.V., Aldoketoreductases of liver and heart intact and immobilized rats with different age, *Problems of aging and longevity*, **21**, 455 (2012).

Поступила в редакцию 16.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 196-202.

УДК 582.261.1:556.028 + 569.5

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ В БАССЕЙНЕ С ЧЕРНОМОРСКИМИ АФАЛИНАМИ: ОПТИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА И КОНТРОЛЬ УРОВНЯ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОБОЛИТОВ

Телига А.В., Смирнова Л.Л., Ситников А.В.

НИЦ Вооруженных Сил Украины "Государственный океанариум",Севастополь, Украина
E-mail: inik48@inbox.ru

Установлено, что в бассейне с тремя афалинами при хлорировании воды (концентрация общего активного хлора 0,6 − 1,0 мг/л) доминируют процессы окисления органических и неорганических метаболитов животных. Коррекцию работы электролизера и мониторинг качества среды обитания дельфинов целесообразно проводить по репрезентативным показателям – содержанию нитритов, фосфатов и взвешенного вещества.
Ключевые слова: естественная морская вода, метаболиты дельфинов, деструкционно-окислительные процессы.

ВВЕДЕНИЕ

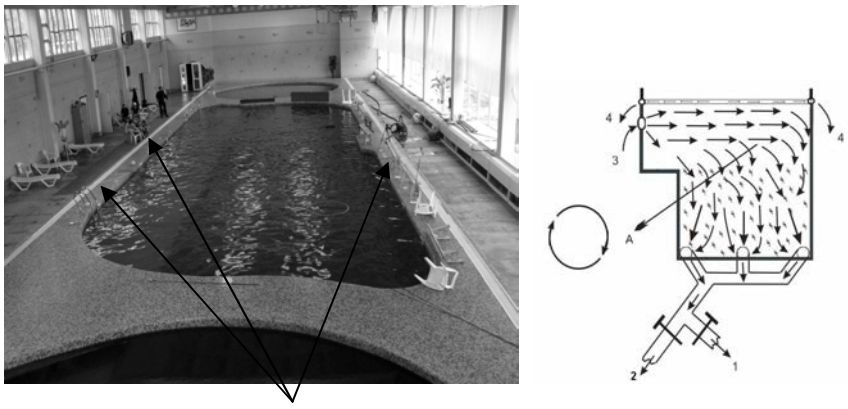
При бассейновом содержании морских млекопитающих физико-химический состав и санитарное состояние среды обитания оказывают влияние на здоровье животных. Бассейн циркуляционного типа является изолированной искусственной экосистемой, куда непрерывно поступают метаболиты дельфинов. Нами была отмечена неудовлетворительная самоочищающая способность экосистемы бассейна, заполненного естественной морской водой. Слабым звеном являются деструкционно-окислительные процессы. Они замедляются в результате недостаточного насыщения воды растворенным кислородом и низкой активности сапрофитной микробиоты, трансформирующей органическое вещество и соединения азота [2]. В бассейне накапливаются мочевина, соли аммония, нитриты, фосфаты, усиливается образование взвеси, среда обитания животных приобретает восстановительный характер, благоприятный для развития патогенной микробиоты [10]. Для обеззараживания пресной и морской воды предлагаются различные методы: хлорирование [9], обработка двуокисью хлора [1], озонирование [7], обработка УФ-излучением [8]. В бассейнах, при постоянном содержании морских млекопитающих, целесообразно применять методы, которые не только дезинфицируют воду, но и уменьшают концентрацию органических и неорганических метаболитов в результате их трансформации и деструкции.

В Государственном океанариуме (б. Казачья, г. Севастополь), при содержании морских млекопитающих в бассейне, для обеззараживания, очистки воды от метаболитов и защиты чаши бассейна от обрастания микроводорослями используется метод электролизного хлорирования.

Цель исследования – выбор репрезентативных химических показателей, позволяющих контролировать колебания концентрации активного хлора (далее Ахл) и качество морской воды в закрытом бассейне с афалинами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в бассейне (емкость 1800 м^3) циркуляционного типа, в котором с октября по июнь содержатся три взрослые афалины (рис. 1.).



А Б

Рис.1. Закрытый бассейн для содержания морских млекопитающих: система скимеров (А); поперечный срез и схема циркуляции воды в бассейне (Б)

Температура воды в бассейне поддерживалась в пределах 22 – 24^{o}С, полный цикл водообмена, с прохождением воды через систему песчаных фильтров, – 4 раза в сут. Для удаления поверхностного загрязнения использовались скимера, для удаления осевшего взвешенного вещества − придонные сливы от 200 до 250 м^3. воды.

Электролиз – образование атомарного хлора и смеси его соединений с кислородом (Ахл) – происходил на электродах определенного химического состава при прохождении морской воды через электролизер. Концентрация Ахл, образующегося в морской воде, зависела от силы постоянного тока, поступающего на электроды электролизера, скорости протока воды через электролизер и рассчитывалась по формуле [6]:

$$\text{Ахл} = \frac{1{,}32x0{,}6xI}{W}$$

где, Ахл – концентрация активного хлора, мг/л;

I – сила тока, ампер;

W – скорость протока воды, $м^3/ч$;

1,32 и 0,6 – коэффициенты пересчета количества Ахл в зависимости от материала электродов.

Определение концентрации общего Ахл (йодометрический метод), нитритов, нитратов, фосфатов, взвешенного вещества, аммония, величины pH проводили по общепринятым методикам, растворенного органического вещества (далее РОВ) – спектрофотометрически (при длинах волн 260 и 280 $см^{-1}$) [5]. Для работы использовали приборы: иономер универсальный ЭВ-74, спектрофотометр Сф-4, прошедшие Госповерку и государственные стандартные образцы (ГСО) растворов солей. Отбор проб проводили в поверхностном и придонном слоях воды бассейна.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе метаболизма морские млекопитающие выделяют органические вещества, органические и неорганические соединения азота, фосфора, которые накапливаются в воде как в растворенном, так и взвешенном состоянии. Ахл угнетает сапрофитную микробиоту, поэтому микробиологическая деструкция метаболитов замедляется. В бассейне доминируют химические процессы их окисления под действием комплекса кислородсодержащих соединений, входящих в состав Ахл. Экспериментальными работами [3, 4], с учетом количества животных, скорости водообмена воды в бассейне и ее хлорпоглощаемости [6] определен диапазон минимальных концентраций общего Ахл от 0,6 до 1,0 мг/л, при которых эффективно разрушение метаболитов дельфинов. Концентрация Ахл, в необходимом диапазоне, поддерживается при работе электролизера в периодическом режиме. Электролизер включается при снижении концентрации общего Ахл 3 – 4 раза в сут, ночной перерыв составляет 6 – 8 ч. Предлагаемая технология работы электролизера позволяет поддерживать необходимую концентрацию общего Ахл и обеспечивать удовлетворительное экологическое состояние среды обитания дельфинов. Динамика накопления взвеси, растворенного органического вещества и компонентов солевого состава в поверхностном слое воды в течение всего периода эксплуатации бассейна, приведена в таблице 1.

При соблюдении технологии хлорирования и отсутствии значительных колебаний концентрации общего Ахл, в бассейне происходит не только обеззараживание среды обитания животных, но и постоянное окисление азот- и фосфорсодержащих метаболитов до неорганических солей. Следует отметить постепенное повышение концентрации растворенных неорганических солей, в основном за счет накопления нитратов и фосфатов. Поэтому, после первого месяца эксплуатации бассейна, необходимо проводить замену придонного слоя воды, в результате чего суммарная концентрация растворенных солей (соленость) не

превышала 17,8 − 18,0 г/л. Повышение содержания взвешенного вещества в воде бассейна служило индикатором недостаточного уровня механической очистки. Однако замена придонного слоя воды на чистую морскую воду позволяла уменьшить содержание взвеси на 25 – 40% [4], периодичность придонного слива зависела от концентрации образующейся взвеси. Биогенное органическое вещество хорошо трансформируется и окисляется Ахл, поэтому его накопления в воде не наблюдалось. Концентрация РОВ сохранялось на одном и том же уровне в течение всего периода эксплуатации бассейна.

Таблица 1.

Изменение физико-химического состава хлорированной черноморской воды в закрытом бассейне с тремя дельфинами

Период отбора проб	Диапазон изменения концентрации исследуемых параметров, мг/л						Периодичность слива придонной воды
	Ахл	Нитриты $(NO_2)^-$	Нитраты $(NO_3)^-$	Фосфаты $(PO_4)^{-3}$	РОВ	Взвесь, г/л	
Октябрь 2011 г.	0.00 – 0.40	0,00 – 0,04	0,35 – 0,75	0,05 – 0,30	0,01 – 0,80	5,0 – 10,0	Не проводится
Ноябрь 2011 г.	0,45 – 0,50	0,04 – 0.15	0,75 – 1,50	0,30 – 1,70	0,80 – 1,40	10,0 –20.0	2 раза в мес
Декабрь 2011г.	0,60 – 0,75	0,15 – 0,05	1,50 – 4,10	1,70 – 2,20	1,40 – 3,20	20.0 – 25,5	Еженедельно
Январь 2012 г.	0,75 – 0,65	0,05 – 0,02	4,10 – 6,50	2,20 – 2,55	3,20 – 2,50	25,5 – 20,6	Еженедельно
Февраль 2012 г.	0,75 – 1,00	0,02 – 0,02	6,50 – 9,25	2,55 – 3,40	2,50 – 2,40	20,6 – 30,0	2 раза в мес
Март, 2012 г.	0,70 – 0,60	0,02 – 0,25	9,25 – 7,10	3,40 – 4,15	2,40 – 2,80	30,0 – 38,5	2 раза в мес
Апрель 2012 г.	0.50 – 0,75	0,25 – 0,06	7,10 – 8,50	4,15 – 2,75	2,80 – 2,65	38,5 – 30,0	Еженедельно
Май 2012 г.	0,85 – 1,00	0,06 – 0,02	8,50 – 9,30	2,75 – 3,00	2,65 – 2,40	30,0 – 30,9	Еженедельно

Появление аммония, возрастание содержания нитритов (что наблюдалось в декабре 2011 г., марте и апреле 2012 г.) связаны с нарушением режима хлорирования и уменьшением концентрации общего Ахл в воде. Содержание нитритов являлось репрезентативным показателем, который быстро реагировал на резкое изменение концентрации общего и свободного Ахл в бассейне. Для снижения содержания нитритов увеличивали продолжительность или добавляли дополнительное хлорирование морской воды в бассейне. После стабилизации концентрации этого параметра (не более 0,08 мг/л, величина ПДК), возвращались к режиму периодического хлорирования воды в бассейне.

Процессы хлорирования и окисления метаболитов в воде бассейна сопровождались изменением величины pH в сторону подкисления естественной морской воды. Она изменялась в диапазоне 8,2 – 7,8, значительных колебаний ее

величины не отмечалось. Постоянный контроль величины pH и содержания нитритов позволяет корректировать процесс хлорирования воды, не допускать резких колебаний концентрации Ахл, что положительно влияет не только на качество воды, но и здоровье дельфинов.

На основании четырехлетнего мониторинга морской воды в бассейне, эксплуатируемом по предлагаемой технологии хлорирования и водообмена, можно отметить, что:

− содержание растворенных неорганических солей изменяется от 16,7 до 18,8 г/л;

− концентрация растворенного органического вещества в поверхностном слое и придонном слоях не превышает 2,0 − 2,5 г/л;

− содержание аммония и нитритов не превышает требований ПДК, содержание нитратов не превышает 10 −15 мг/л;

− величина pH воды изменяется в пределах 7,8 − 8,2;

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Мониторинг уровня деструкции метаболитов дельфинов целесообразно проводить по изменению содержания нитритов, фосфатов и взвешенного вещества которые являются репрезентативными показателями качества воды и режима хлорирования.
2. Содержание нитритов быстро реагирует на резкое изменение концентрации Ахл в бассейне, при уменьшении его содержания количество нитритов, как промежуточного продукта окисления аммония до нитратов, возрастает.
3. Коррекция используемой технологии (изменение скорости водообмена, дополнительная замена придонного слоя воды) проводится при появлении нитритов, возрастании концентрации взвеси (более 40 мг/л) и содержания фосфатов (более 3,5 мг/л).

Список литературы

1. Петренко Н.Ф. Диоксид хлора как средство обеззараживания сточных вод (Обзор литературы и собственных данных) / Петренко Н.Ф., Мокиенко А.В., Созинова О.К. и др.// Гігієна населених місць 2007. – вип.50. – С. 60 – 64(4)
2. Смирнова Л.Л. Изучение зоогигиенических параметров морской воды при бассейновом содержании морских млекопитающих / Смирнова Л.Л., Башинский Е.П., Николаенко Т.В. // Экология, физиология и ветеринария морских млекопитающих: Сб. статей. – Севастополь, 1997. – С. 198 – 203(1)
3. Смирнова Л.Л. Некоторые компоненты состава хлорированной морской воды в бассейне с тремя афалинами (Tursiops truncates ponticus Barabash 1940) /Л.Л. Смирнова // Морские животные Голарктики: Сб. научн. трудов. По мат.6 междунар. конф. (Калининград 11 – 15 октября 2010 г.) – Калининград, 2010. – С 530 – 534.(10)
4. Телига А.В. Некоторые аспекты технологии хлорирования и очистки воды при бассейновом содержании дельфинов афалин / Телига А.В., Смирнова Л.Л. // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Биология. Химия – 2012. – т.25 (64).№1. – С.196 – 202(9)
5. Унифицированные методы анализа вод / под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.(8)

6. Якубенко А.Р. Критерии и технологические параметры защиты от обрастания электролизным хлорированием морской воды / А.Р. Якубенко, И.Б. Щербакова, Л.А. Якубенко // Технология судостроения, 1981. – №10. – С. 120 – 123. (7)
7. Dudok van Heel W.H. A biological approach to dolphinarium water purification: II A practical application: The Delfinaario in tampere, Finland // Aqwatic Mammals. –1988. –14, №3.– P. 92 – 106(5)
8. Malley J.P. UV disinfection – Theory to Practice /G. Biltton, A. Willy //Encyclopedia of Environmental Microbiology V.1 – 6. – University of Florida Gainesville, Florida. Copyright by John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002. P. 3230 – 3234(6)
9. Rice E. W. Disinfection: chlorine, monochloramine and chlorine dioxide /G. Biltton, A. Willy //Encyclopedia of Environmental Microbiology V.1 – 6. – University of Florida Gainesville, Florida. Copyright by John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002. – P. 1063 – 1072(3)
10. Somasundaram Ja. Effect of D2O on kinetics of nitrification / Somasundaram Ja., Shinichiro Oh., and Keisuke H. // Water supply – 1988. – 3. – P. 141 – 150 (2)

Теліга О.В. Електролізне хлорування морської води при басейновому утриманні чорноморських афалін: оптимальна концентрація активного хлору і контроль рівня трансформації метоболітів / О.В. Теліга, Л.Л. Смірнова, О.В. Сітніков // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 196-202.
Встановлено, що в басейні з трьома афалінами при концентрації активного хлору у воді 0,8 - 1,0мг/л домінують процеси окислення органічних і неорганічних метаболітів тварин. Моніторинг рівня деструкції метаболітів дельфінів доцільно проводити за змістом нітриту, фосфатів і завислих речовин.
Ключові слова: природна морська вода, метаболіти дельфінів, окислительно-деструкционные процессы.

ELECTROLYTIC CHLORINATION OF SEA WATER IN THE POOL WITH THE BLACK SEA BOTTLENOSE DOLPHINS: THE OPTIMUM ACTIVE CHLORINE CONCENTRATION AND THE CONTROL OF THE METABOLITES TRANSFORMATION LEVEL

Teliga A.V., Smyrnova L.L., Sitnikov A.V.

Ukraine Research Center "State Oceanarium", Sevastopol, Crimea, Ukraine
E-mail: inik48@inbox.ru

In the circulation type pool with the Black Sea bottlenose dolphins physico-chemical composition and the sanitary condition of the environment influence on the health of marine mammals. Urea, ammonium, nitrite, phosphate , suspended matter are accumulated in water and dolphin's habitat becomes favorable for the development of pathogenic microbiota. The electrolytic chlorination of natural sea water in pool with bottlenose dolphins is useful method for disinfection and purification of the water contaminating by dolphins metabolites. Basic components of free available chlorine are atomic chlorine and its inorganic oxygen-containing compounds where chlorine has different valence. They aren't stable and rapidly break down releasing active oxidizer – atomic oxygen. Complex of chlorine compound can both oxidize and chlorinate various chemical compounds in the habitat of dolphins. It was shown that the optimum total available chlorine concentration in pool with three dolphins changes in a range 0,60 – 1.00

mg / l (iodometrically method). It is maintained when the electrolysis unit is operated in periodic mode. The oxidation and destruction of organic and inorganic metabolites of animals is dominated in these conditions. The content of nitrites, phosphates and suspended matter in the pool water is important index of chlorinating level and quality of dolphin's habitat.

The appearance and accumulation in pool water nitrites is connected with the concentration of total available chlorine. If the total available chlorine concentration will reduce amount of nitrites is increased from 0.00 - 0.08 mg / l to 2.0 – 3.0 mg / l. Continuous monitoring nitrite content in water pool helps to estimate the process of chlorination and fluctuations in the total available chlorine concentration.

Increase the content of suspended matter in the water pool is an indicator of an insufficient level of mechanical water cleaning in process of periodic pumping through sand filters. Suspended matter is accumulated in water column and bottom lays of water and can be delete from pool during regular change of 200 − 250 m^3 bottom water at clean natural sea water.

Thus, there are some representative hydrochemical indicators − nitrite and suspended matter content which help to estimate the quality of water in the pool with bottlenose dolphins and corrected chlorination mode.

Keywords: natural sea water, dolphin metabolites, process of destruction and oxidation.

References

1. Smyrnova L.L., Bashinskiy E.P., Nikolaenko T.V., Study of zoohygienic parameters of sea water at pool maintenance of marine mammals, *Ecologiy, phyziologiy i veterinariya morskix mlecopitauchix,* (Ecosi-Hydrophysica, Sevastopol, 1997), p.198.
2. Somasundaram Ja. Shinichiro Oh., and Keisuke H., Effect of D_2O on kinetics of nitrification, *Water supply*., **3**,141 (1988).
3. Rice E. W., Disinfection: chlorine, monochloramine and chlorine dioxide, *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, **1-6,** edited by Editor G. Biltton (University of Florida Gainesville, Florida-New York, 2002), p. 1063.
4. Petrenko N.F., Mokienko A.V.,Sozinova O.K., and Shutko M.V., Chlorine dioxide as means of disinfestation of sewage (The review of literature and own researches), *Gigijena naselenix mest*., **50**, 60 (2007).
5. Dudok van Heel W.H., A biological approach to dolphinarium water purification: II A practical application: The Delfinaario in tampere, Finland, *Aqwatic Mammal,* **14**, **3**, 106 (1988).
6. Malley J.P., UV disinfection – Theory to Practice, *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, **1-6,** edited by Editor G. Biltton (University of Florida Gainesville, Florida-New York, 2002), p. 3230.
7. Jakubenko A.R., Cherbacova I.B, and Jakubenko L.A., Estimation and the technological parameters of the protection from fouling by the electrolysis chlorinating of sea water, *Techologija sudostroenija.*, **10**, 120 (1981).
8. Compatible methods of waters analysis, edited by Editor Ju. Ju. Lurje, 376 p. (Chemistry, Moskow, 1973).
9. Teliga A.V., and Smyrnova L.L, Some aspects of chlorination and purification of the sea water in the pool with the Black sea bottlenose dolphins, *Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University,* .**25 (64), 1,** 196 (2012).
10. Smyrnova L.L. Some components of chlorinated sea water in a pool with three the Black sea bottlenose dolphins (*Tursiops truncates ponticus* Barabash 1940), *Proceedings of International Conference "Marine mammals of the Holarctic".(*Kaliningrad, 2010), p. 530.

Поступила в редакцию 19.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 203-210.

УДК [581.143:582.741]:661.162.65

ПРОДУКТИВНІСТЬ ЛЬОНУ-КУЧЕРЯВЦЮ ЗА ДІЇ СУМІШІ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ

Ходаніцька О.О., Кур'ята В.Г.

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця, Україна
E-mail: len4009@yandex.ru

Встановлено позитивний вплив сумісного застосування ретарданту хлормекватхлориду та стимулятора росту трептолему на елементи продуктивності льону олійного – відмічалося збільшення числа плодів на рослині, насінин у плодах, маси насіння. Під дією суміші препаратів підвищується вміст олії в насінні.
Ключові слова: олійний льон, регулятори росту, ретарданти, стимулятори росту, продуктивність, структура врожаю, олійність.

ВСТУП

Серед основних завдань сучасної фітофізіології в центрі уваги залишається розкриття механізмів гормональної регуляції фізіологічних функцій та інтеграції фізіологічних процесів у рослинних системах різного рівня, а також адаптації до несприятливих абіотичних і біотичних факторів [1]. Відомо, що ключову роль у регуляції морфогенезу рослин відіграє гормональна система, причому фізіологічний ефект залежить не лише від концентрації окремих фітогормонів, але і від їх співвідношення. Онтогенетичні зміни у співвідношенні гіберелінів, цитокінінів та ауксинів суттєво впливають на ростові процеси і особливості гістогенезу вегетативних і генеративних органів рослин [2, 3].

Рослинництво володіє значним арсеналом синтетичних регуляторів росту, які за своєю природою є або аналогами, або модифікаторами дії фітогормонів. Вони дають можливість посилювати та послаблювати ознаки і властивості рослин в межах норми реакції, ефективно реалізувати потенційні можливості сортів та гібридів, активізувати основні процеси життєдіяльності рослин, що дозволяє регулювати розвиток рослинного організму через координацію фотосинтезу і ростової функції [4]. Зокрема, стимулятори росту на основі фітогормонів та їх синтетичних аналогів прискорюють процеси проліферації і диференціації, інтенсифікують процеси гісто- та морфогенезу [5]. Серед сучасних стимуляторів росту рослин широко використовується препарат з цитокініновою і ауксиновою активністю трептолем – комплекс 2,6-диметилпіридин-1-оксиду, бурштинової кислоти та Емістиму С [2]. Друга група регуляторів росту – ретарданти суттєво зменшують вміст або знижують активність вже синтезованих гіберелінів у

тканинах, на фоні змін донорно-акцепторних відносин у рослині уповільнюють процеси росту [6].

Залежно від хімічної природи різні за напрямком дії регулятори росту рослин дозволяють змоделювати однотипні зміни в комплексі фітогормонів. Так, застосування ретардантів і трептолему зумовлює підвищення співвідношення ауксини+цитокініни / гібереліни [7]. Саме тому цінними в практичному розумінні є отримані результати по оптимізації продукційного процесу рослин за допомогою суміші препаратів стимулюючої та інгібуючої дії.

Літературні джерела свідчать, що встановлення закономірностей росту та розвитку рослин за дії фізіологічно активних сполук сприяє розробці ефективних методів поліпшення якості сільськогосподарської продукції та підвищення врожайності насіння, в тому числі олійних культур [1, 3, 6]. Водночас, питання впливу різних класів рістрегулюючих препаратів на особливості онтогенезу, продуктивність та олійність насіння льону-кучерявцю залишаються недостатньо дослідженими, що визначає необхідність поглиблення наукового пошуку в цьому напрямку.

У зв'язку з цим метою нашої роботи було з'ясувати вплив суміші ретарданту хлормекватхлориду та стимулятора росту трептолему на продуктивність та структуру врожаю льону олійного.

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Польові дослідження проводили протягом 2010-2011 років на ділянках Вінницької державної сільськогосподарської дослідної станції Інституту кормів та сільського господарства Поділля УААН. Ґрунтовий покрив представлений сірими лісовими опідзоленими ґрунтами з крупнопилуватим середньосуглинковим механічним складом, слабокислим середовищем (pH 6,6). Вміст гумусу в орному шарі 1,6%-3,0%. Вміст гідролізованого азоту (за Корнфілдом) становить 84 мг/кг ґрунту, рухомого фосфору і обмінного калію (за Кирсановим) відповідно 158 і 114 мг/кг ґрунту [8].

Рослини льону олійного ранньостиглого сорту Дебют та середньостиглого сорту Орфей одноразово (04.06.10, 07.06.11) обробляли у фазу бутонізації сумішшю 0,5%-го розчину хлормекватхлориду та розчину трептолему в концентрації 0,033 мл/л. Площа облікової ділянки – 10 $м^2$, міжряддя – 0,15 м, повторність п'ятикратна. Обробка здійснювалась за допомогою ранцевого оприскувача ОП-2 до повного змочування листків. Контрольні рослини обробляли водопровідною водою. Льон олійний вирощували за технологією, загальноприйнятою для Лісостепу. В кінці вегетації визначали насіннєву продуктивність і структуру урожаю по варіантах досліду. Загальний вміст олії в насінні визначали методом екстракції в апараті Сокслета. В якості органічного розчинника використовували петролейний ефір з температурою кипіння 40-65^{0}С [9].

Результати досліджень обробляли статистично. У таблиці та рисунку представлені середні значення та їх стандартні похибки.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Регуляція росту і розвитку рослин за допомогою фізіологічно активних речовин дозволяє спрямовано впливати на окремі етапи онтогенезу з метою мобілізації генетичних можливостей рослинного організму та, в кінцевому підсумку, підвищувати продуктивність та якість врожаю сільськогосподарських культур [4, 10, 11]. Так, результати наших досліджень свідчать, що застосування суміші ретарданту групи четвертинних амонієвих сполук хлормекватхлориду та комплексного стимулятора розвитку трептолему зумовлювало зростання врожайності льону олійного (табл.). Вплив суміші препаратів на продуктивність льону-кучерявцю виявився у змінах структури врожаю.

Таблиця

Структура врожаю льону олійного за дії суміші хлормекватхлориду та трептолему

Рік	Варіант досліду	Кількість плодів на рослині, шт.	Кількість насінин у коробочці, шт.	Маса 1000 насінин, г	Відношення маси насіння до маси рослини	Маса насіння з рослини, г	Врожайність, ц/га
Сорт Дебют							
2010	Контроль	22,13 ±0,72	8,20 ±0,25	7,57 ±0,08	0,400	1,37 ±0,09	18,26 ±0,10
	Суміш препаратів	32,17 ±0,65*	9,13 ±0,13*	7,81 ±0,05*	0,545	2,29 ±0,12*	19,76 ±0,17*
2011	Контроль	24,27 ±1,03	8,23 ±0,22	7,75 ±0,02	0,369	1,55 ±0,08	17,83 ±0,23
	Суміш препаратів	28,27 ±1,22*	9,13 ±0,17*	7,91 ±0,02*	0,461	2,04 ±0,14*	21,60 ±0,20*
Сорт Орфей							
2010	Контроль	24,60 ±0,70	8,27 ±0,24	7,91 ±0,08	0,471	1,61 ±0,10	18,30 ±0,10
	Суміш препаратів	31,56 ±0,57*	9,13 ±0,16*	8,14 ±0,05*	0,527	2,35 ±0,09*	20,10 ±0,26*
2011	Контроль	26,17 ±0,95	8,37 ±0,18	7,85 ±0,02	0,467	1,72 ±0,12	18,23 ±0,14
	Суміш препаратів	30,07 ±1,22*	9,03 ±0,18*	8,11 ±0,03*	0,493	2,20 ±0,13*	20,95 ±0,10*

Примітка. * – різниця достовірна при $P \leq 0,05$.

Відомо, що застосування хлормекватхлориду призводить до блокування синтезу гіберелінів і часткового зняття ефекту апікального домінування, внаслідок чого відбувається посилення галуження стебла і закладка більшої кількості коробочок. Разом з цим, за рахунок вмісту гормонів цитокінінової і ауксинової природи трептолем включається у фізіологічні процеси в рослині та впливає на посилення росту. Тому при застосуванні суміші регуляторів росту кількість плодів на рослині зростала в середньому на 26% порівняно з контролем. Водночас відмічалося збільшення кількості насінин у коробочці на 10% відносно контролю.

Нами встановлено зростання маси самого насіння. Так, маса 1000 насінин дослідних рослин льону сорту Дебют була вищою на 2,1-3,2%, сорту Орфей – на 2,9-3,3% відносно контролю. При використанні хлормекватхлориду і трептолему маса насіння з однієї рослини підвищувалась на 0,49-0,92 г, для рослин сорту Орфей – на 0,48-0,74 г.

З літературних джерел відомо, що суміші ретардантів та стимуляторів росту можуть суттєво впливати на продуктивність рослин. Зокрема, суміш інгібіторів росту рослин ТУРу, кампозану та стимулятора крезацину сприяла підвищенню продуктивності та стійкості рослин пшениці проти вилягання [12]. При одночасному застосуванні хлормекватхлориду і трептолему на культурі соняшнику зростали врожайність та олійність насіння [13]. За результатами наших досліджень суміш регуляторів росту призводила до покращення врожайності льону олійного (табл.).

Використання суміші хлормекватхлориду та трептолему найбільш ефективним виявилось для льону сорту Дебют. Так, у 2011 році насіннєва продуктивність культури зростала на 21,2%. Врожайність льону сорту Орфей збільшувалась на 12,0% у цьому ж році.

Аналіз елементів врожайності свідчить, що відношення маси насіння до маси рослини збільшувалося при використанні регуляторів росту (табл.). Найбільш суттєве зростання показника відмічалося для рослин сорту Дебют у 2010 році.

Літературні дані свідчать, що синтетичні регулятори росту рослин перерозподіляють потоки асимілятів в бік господарсько цінних органів, що призводить до зростання продуктивності культури, а також збільшення вмісту резервних сполук у насінні [3, 6, 13]. Результати нашої роботи свідчать, що хлормекватхлорид у суміші з трептолемом збільшував вміст олії в насінні льону сорту Дебют на 1,5-3,5%; сорту Орфей – на 2,0-3,0% порівняно з контролем (рис.).

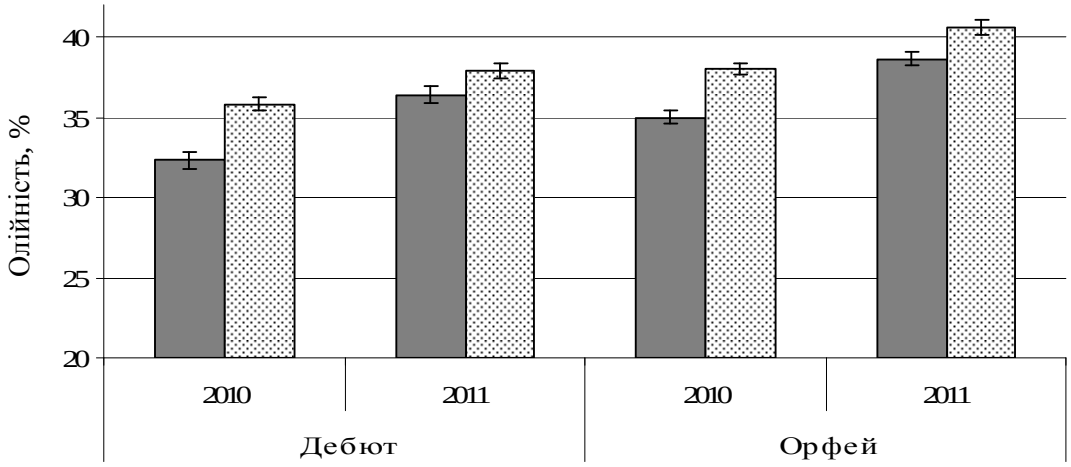


Рис. Вплив суміші регуляторів росту хлормекватхлориду і трептолему на олійність насіння льону олійного.
- контроль, суміш препаратів.

Дослідженнями інших авторів встановлено, що погодні умови під час формування і наливу насіння суттєво впливають на продуктивність, а також утворення і накопичення олії [14, 15]. Так, підвищені температури при дозріванні насіння призводять до зменшення олійності порівняно з більш низькими температурами [4, 13, 16]. За результатами наших досліджень максимальний вміст олії по всіх варіантах досліду відзначався в умовах 2011 року, який характеризувався більш помірними температурами та незначним зниженням кількості опадів. Зокрема, для сорту Орфей при використанні регуляторів росту олійність насіння становила близько 40%.

ВИСНОВКИ

Таким чином, одночасне застосування ретарданту групи четвертинних амонієвих сполук хлормекватхлориду та комплексного стимулятора росту трептолему в умовах Лісостепу позитивно впливає на структуру врожаю льону олійного сортів Дебют і Орфей. Встановлено збільшення числа коробочок на рослині, кількості насінин у плодах та маси насіння, що сприяє зростанню продуктивності культури. Під дією суміші препаратів підвищується вміст олії в насінні.

Список літератури

1. Мусатенко Л.І. Фітогормони і фізіологічно активні речовини в регуляції росту і розвитку рослин / Л.І. Мусатенко // Фізіологія рослин: проблеми та перспективи розвитку: Ф 50 у 2т / НАН України, Ін-т фізіології рослин і генетики, Українське товариство фізіологів рослин; голов. ред. В.В. Моргун. – К.: Логос, 2009. – С. 508-536.

2. Біологічно активні речовини в рослинництві / [Грицаєнко З.М., Пономаренко С.П., Карпенко В.П., Леонтюк І Б.]. – К.: ЗАТ «НІЧЛАВА», 2008. – 352 с.
3. Киризий Д.А. Фотосинтез и рост растений в аспекте донорно-акцепторных отношений / Д.А. Киризий. – К.: Логос, 2004. – 191 с.
4. Шевчук О.А. Дія ретардантів на морфогенез, газообмін і продуктивність цукрових буряків : дис. ... канд. біол. наук : 03.00.12 / Шевчук Оксана Анатоліївна. – К., 2005. – 156 с.
5. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений на основе N-оксидов производных пиридина: (физико-химические свойства и биологическая активность) / С.П. Пономаренко. – К.: Техника, 1999. – 270 с.
6. Кур'ята В.Г. Ретарданти – модифікатори гормонального статусу рослин / В.Г. Кур'ята // Фізіологія рослин: проблеми та перспективи розвитку: Ф 50 у 2т / НАН України, Ін-т фізіології рослин і генетики, Українське товариство фізіологів рослин; голов. ред. В.В. Моргун. – К.: Логос, 2009. – С. 565-587.
7. Кур'ята В.Г. Особливості морфогенезу і продукційного процесу льону-кучерявцю за дії хлормекватхлориду і трептолему / В.Г. Кур'ята, О.О. Ходаніцька // Физиология и биохимия культ. растений. – 2012. – Т. 44, № 6. – С. 522-528.
8. Ґрунти Вінницької області / відповідал. ред. С. О. Скорина. – Одеса: Маяк, 1969. – 64 с.
9. Методы биохимического исследования растений / под ред. А.И. Ермакова. – Л. : Агропромиздат, Ленингр. отделение, 1987. – 430 с.
10. Будыкина Н.П. Эффективность совместного применения ретардантов на тепличной культуре огурца / Н.П. Будыкина, В.К. Курец, С.Н. Дроздов и др. // Агрохимия. – 1999. – № 11. – С. 58-63.
11. Cook Sarah K. Evaluation of FD4121A as a growth regulator for linseed // Ann. Appl. Biol. – 1992. – Vol. 120. – P. 66-67.
12. Корзинников Ю.С. Регуляторы роста растений – производные триэтаноламина / Ю.С. Корзинников, В.М. Дьяков, В.Н. Казакова // Регуляторы роста растений : сб. науч. тр. – Л. : ВНИИСБ, ВИР, 1989. – С. 118-121.
13. Рогач Т.І. Фізіологічні основи регуляції морфогенезу та продуктивності соняшника за допомогою хлормекватхлориду і трептолему: дис. … кандидата с.-г. наук: 03.00.12. / Тетяна Іванівна Рогач. – Вінниця, 2011. – 183 с.
14. Дрозд І.Ф. Особливості впливу метеорологічних умов на формування господарсько цінних ознак у льону олійного / І.Ф. Дрозд // Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2011. – № 2. – С. 178-181.
15. Пешук Л.В. Біохімія та технологія оліє-жирової сировини / Л.В. Пешук, Т.Т. Носенко. – К.: Центр учбової літератури, 2011. – 296 с.
16. Freer J.B. Effects of nitrogen and plant growth regulators on lodging, seed yield and quality in linseed // Ann. Appl. Biol. – 1992. – № 120. – P. 70-71.

Ходаницкая Е.А. Продуктивность льна-кудряша при воздействии смеси регуляторов роста / Е.А. Ходаницкая, В.Г. Курьята // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 203-210.
Установлено позитивное влияние совместного применения ретарданта хлормекватхлорида и стимулятора роста трептолема на элементы продуктивности льна масличного – отмечалось увеличение числа плодов на растении, семян в плодах, массы семян. Под действием смеси препаратов повышается содержание масла в семенах.
Ключевые слова: масличный лен, регуляторы роста, ретарданты, продуктивность, структура урожая, масличность.

PRODUCTIVITY OF OIL FLAX UNDER THE INFLUENCE OF COMPOSITION OF GROWTH REGULATORS

Khodanitska O.O., Kuryata V.G.

Mykhailo Kotsyubynskiy Vinnitsa State Pedagogical University, Vinnitsa, Ukraine
E-mail: len4009@yandex.ru

The system of phytohormones plays an important role in the regulation of plant morphogenesis. However the physiological effect depends not only on the concentration of certain phytohormones, but also on their ratio. The ontogenetical changes in the ratio of gibberellins, cytokinins and auxins significantly have the influence on the growth processes and peculiarities of the histogenesis of vegetative and generative organs of plants. The plant growing has a significant arsenal of synthetic growth regulators, and they are analogues or modificators of phytohormones action by their nature. They make it possible to strengthen and to weaken the features and properties of plants within the normal range, effectively to realize the potential of varieties and hybrids, to intensify the main life processes of plants. It allows to regulate plants development because of the coordination of photosynthesis and growth functions.

Depending on the chemical nature of the plant growth regulators with different action can model the same type of changes in a complex of the phytohormones. Thus, the using of retardants and treptolem leads to increasing of the ratio of cytokinins + auxin / gibberellin. For this reason the results for optimization of the plants production process by using a composition of preparations with stimulating and inhibiting effect are valuable in a practical sense.

Regulation of plant growth and development by using of physiologically active substances allows to influence on the ontogenesis stages, to mobilize the plants' genetic possibilities and to improve the productivity and quality of crops. The results of our research show that application of composition of the retardant chlormequat-chloride and stimulator treptolem led to increasing of the linseed yield. Composition of growth regulators influenced on the productivity of oil flax and changed the structure of the crop.

It is known that the application of the chlormequat-chloride leads to the blocking of the synthesis of gibberellins and partial removal of apical dominance effect. The result of that is the increasing of stems branching and forming of greater number of fruits. At the same time, treptolem is included in the physiological processes in plants and affects the increasing of growth because of its cytokinin and auxin nature. So the application of mix of the growth regulators leads to the increasing of the number of fruits on the plant at 26% compared with control. The number of seeds in the fruit increases by 10% compared to control. It was established that the weight of seeds increased.

The results of our research show that composition of growth regulators causes the improvement of productivity of oil flax. Using a composition of chlormequat-chloride and treptolem was most effective for flax of variety Debut.

The synthetic plant growth regulators redistribute the flows of assimilates in the direction to the generative organs. This leads to increasing of the crop productivity and the content of reserve compounds in seeds. The results of our research show that the

composition of chlormequat-chloride and treptolem increased the oil content in seeds of flax at 1.5-3.5% compared with the control.
Keywords: flax oil, growth regulators, retardants, productivity, oil content.

References

1. Musatenko L.I., Phytohormones and physiologically active substances in the regulation of plant growth and development, *Plant physiology: problems and perspectives of development*, **2**, 508 (2009).
2. Grytsaenko Z.M. and Ponomarenko S.P., *Biologically active substances in plant growing*, 352 p. (Nichlava, Kyiv, 2008).
3. Kiriziy D.A., *Photosynthesis and plant growth in the aspect of the donor-acceptor relations*, 191 p. (Logos, Kyiv, 2004).
4. Shevchuk O.A., *Influence of retardants on morphogenesis, gas exchange and productivity of sugar beet*, 156 p. (Kyiv, 2005).
5. Ponomarenko S.P., *Plant growth regulators based on the N-oxide derivatives of pyridine (physico-chemical properties and biological activity)*, 270 p. (Technology, Kyiv, 1999).
6. Kuryata V.G., Retardants are the modifiers of hormonal status of plants, *Plant physiology: problems and perspectives of development*, **2**, 565 (2009).
7. Kuryata V.G. and Khodanitska O.O., Peculiarities of morphogenesis and production process of the oil flax plants under the effect of hormonal complex modifiers, *Physiology and biochemistry of cultural plants*, **44 (6)**, 522 (2012).
8. Skoryna S.O., *Soils in Vinnytsia region*, 64 p. (Mayak, Odessa, 1969).
9. Ermakov A.I., *Methods of Biochemical Plant Research*, 430 p. (Agropromizdat, Leningrad, 1987).
10. Budykina N.P., Kurets V.K. and Drozdov S.N., Efficiency of combined use of retardants on greenhouse cucumber culture, *Agrochemistry*, **11**, 58 (1999).
11. Cook Sarah K., Evaluation of FD4121A as a growth regulator for linseed, *Ann. Appl. Biol.*, **120**, 66 (1992).
12. Korzinnikov J.S., Plant growth regulators – derivatives of triethanolamine, *Plant growth regulators: collection of scientific papers* (VNIISB, Leningrad, 1989), p. 118.
13. Rogach T.I., *Physiological basis of the regulation of morphogenesis and productivity of sunflower by using chlormequat-chloride and treptolem*, 183 p. (Vinnitsa, 2011).
14. Drozd I.F., The influence of meteorological conditions on the formation of economically valuable characteristics of the oil flax, *Journal of Poltava State Agricultural Academy*, **2**, 178 (2011).
15. Peshuk L.V. and Nosenko T.T., *Biochemistry and technology of oil materials*, 296 p. (Center of Literature, Kyiv, 2011).
16. Freer J.B., Effects of nitrogen and plant growth regulators on lodging, seed yield and quality in linseed, *Ann. Appl. Biol.*, **120**, 70 (1992).

Поступила в редакцию 25.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 211-222.

УДК 612.-014

ВЛИЯНИЕ УПРАВЛЯЕМОГО ДЫХАНИЯ С ИНДИВИДУАЛЬНО ПОДОБРАННОЙ ЧАСТОТОЙ НА СВЯЗЬ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СЕРДЕЧНОГО РИТМА ИСПЫТУЕМЫХ С ВАРИАЦИЯМИ ГЕЛИОГЕОМАГНИТНЫХ ФАКТОРОВ

Чуян Е.Н., Бирюкова Е.А., Заячникова Т.В., Передкова И.С.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: biotema@mail.ru

Статья посвящена изучению влияния управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой на вариабельность сердечного ритма (ВСР) с учетом гелиогеомагнитных возмущений. Показано, что управляемое дыхание с индивидуально подобранной частотой обладает высоким адаптивным действием, увеличивая ВСР испытуемых, восстанавливает исходную временную организацию физиологических процессов в ССС испытуемых посредством синхронизирующего действия данного фактора, а также значительно уменьшает связь ритмики физиологических процессов с вариациями гелиогеофизических факторов.
***Ключевые слова**:* вариабельность сердечного ритма, стресс-индекс, гелиофизические факторы.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время накоплены многочисленные данные о высокой реактивности физиологических процессов организма человека к изменению параметров электромагнитного фона Земли вследствие вариаций гелиогеофизических факторов [1].

Некоторыми авторами [2, 3] показано, что геомагнитные возмущения приводят к изменению временной организации физиологических процессов в организме человека, следствием чего является десинхроноз физиологических ответов на внешние возмущения [3].

Следует отметить, что одной из первых в процесс адаптации к этим изменениям, как наиболее реактивная, включается сердечно-сосудистая система (ССС) человека [4]. Однако в систематических наблюдениях было найдено, что параметры ССС в магнитно-возмущенные дни у лиц с сердечно-сосудистой патологией и у здоровых молодых людей заметно различаются [3-5]. У больных сердечно-сосудистыми заболеваниями при магнитных бурях в 2,5 раза чаще, чем при спокойном магнитном поле, возникают нарушения сердечного ритма, показателей гемодинамики [5], синхронизации между дыханием и работой сердца [6]. Влияние геомагнитной активности на функциональное состояние условно-здоровых людей до сих пор остается малоизученным.

На сегодняшний день одним из наиболее перспективных методов комплексной оценки состояния как ССС, так и других регуляторных систем организма человека является математический анализ вариабельности сердечного ритма (ВСР), который признан информативным неинвазивным методом количественной оценки вегетативной регуляции сердечного ритма (СР) [7-9].

Следует также отметить, что среди способов коррекции функционального состояния организма человека значительную эффективность показал метод управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой (УДИПЧ) на частоте локализации максимального пика в LF-диапазоне СР. В наших исследованиях показано [10], что УДИПЧ является мощным механизмом управления СР и влияет на функциональное состояние кардиореспираторной системы. По силе и направленности эффекта УДИПЧ можно сравнить лишь с фармакологическим воздействием. Кроме того, простота процедуры, широкий диапазон регламентации и контроля, отсутствие побочных эффектов и противопоказаний делают этот метод приоритетным для оптимизации функционального состояния, повышения толерантности к физической нагрузке и эффективности восстановительных процессов организма испытуемых при различных стрессорных воздействиях.

Однако закономерность связи ВСР испытуемых с вариациями гелиогеофизических факторов при воздействии УДИПЧ на частоте локализации максимального пика в LF-диапазоне СР не изучена, что явилось целью нашего исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принимали участие 35 условно здоровых студента-волонтера женского пола в возрасте 18-21 года. Все испытуемые дали добровольное согласие на участие в исследовании.

Предварительная запись ВСР с помощью программно-аппаратного комплекса (АПК) «Омега-М» (производство научно-исследовательской лаборатории «Динамика», г. Санкт-Петербург) выявила индивидуально-типологические отличия этих испытуемых, связанные, в частности, со значениями стресс-индекса (Si или индекс напряженности ИН [7]): у 16% значение Si не превышало 50 усл.ед, у 60% – находилось в пределах 50-200 усл.ед., а у 14% – превышало 200 усл.ед.

В эксперимент были отобраны волонтеры только со значениями Si от 50 до 200 усл. ед. (n = 20). Такой отбор связан с тем, что, во-первых, позволил сформировать однородную группу испытуемых, а, во-вторых, поскольку испытуемые с таким Si преобладают среди обследованных студентов, то, можно предположить, что у них развивается наиболее типичная реакция на действующие факторы.

Далее участников исследования разделили на две группы – контрольную (n=10) и экспериментальную (n=10).

Со всеми волонтерами на протяжении 50 суток работу начинали с регистрации ЭКГ сигнала в первом стандартном отведении с помощью АПК «Омега-М».

У испытуемых контрольной группы запись кардиоинтервалограммы (КИГ) проводили на фоне спонтанного дыхания, а испытуемые экспериментальной группы после ежедневной предварительной регистрации КИГ подвергались действию

УДИПЧ на частоте локализации максимального пика в LF-диапазоне СР (продолжительность сеанса составляла около 5-ти минут), после чего у них повторно, не ранее чем через 5 минут после окончания сеанса дыхания, регистрировали параметры ВСР.

Во время сеанса УДИПЧ каждый испытуемый дышал под индивидуальный ритм, задаваемый «дыхательным шаром», параметры которого рассчитывались по ритмограмме, записанной непосредственно перед сеансом дыхания на АПК «Омега» [10].

У испытуемых выделенных групп оценку КИГ проводили с помощью основных методов анализа ВСР [8]. Критерием эффективности используемого метода УДИПЧ являлось достоверное изменение показателей анализа ВСР относительно фоновой записи и записи, зарегистрированной у испытуемых контрольной группы.

Для оценки параметров геомагнитной активности использовали планетарный индекс Ap, который определяется в единицах магнитного поля (нТл) и представляет среднее значение вариации магнитного поля, соответствующее данному Kp-индексу (планетарный Kp-индекс вычисляется как среднее значение K-индексов, определенных на 13-ти геомагнитных обсерваториях, расположенных между 44 и 60 градусами северной и южной геомагнитных широт. Его диапазон лежит в пределах от 0 до 9. Kp-индекс определяется с точностью до 1/3). Ap-индекс является линейным индексом – увеличение возмущения в несколько раз дает такое же увеличение индекса [11, 12].

Данные об индексах геомагнитной активности доступны на веб-сайте Института земного магнетизма Российской академии наук: http://www.izmiran.rssi.ru/.

Статистическая обработка данных осуществлялась с помощью пакета программ «Омега-М» и «Статистика 6.0». Достоверность различий полученных данных определяли с помощью критерия Вилкоксона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом вариационной пульсометрии у испытуемых экспериментальной группы под влиянием УДИПЧ на 6-е сутки наблюдения было зарегистрировано резкое снижение Si (на 28,2% ($p<0,05$) относительно значений этого показателя у испытуемых контрольной группы; рис. 1). Необходимо отметить, что после следующих сеансов УДИПЧ с 7-х по 11-е сутки исследования отмечали постепенное снижение Si на 30-43% ($p<0,05$) относительно контрольных значений данного показателя, после чего значения Si выходили на «плато» и до 50-х суток исследования оставались в пределах 90-110 усл. ед. (рис. 1).

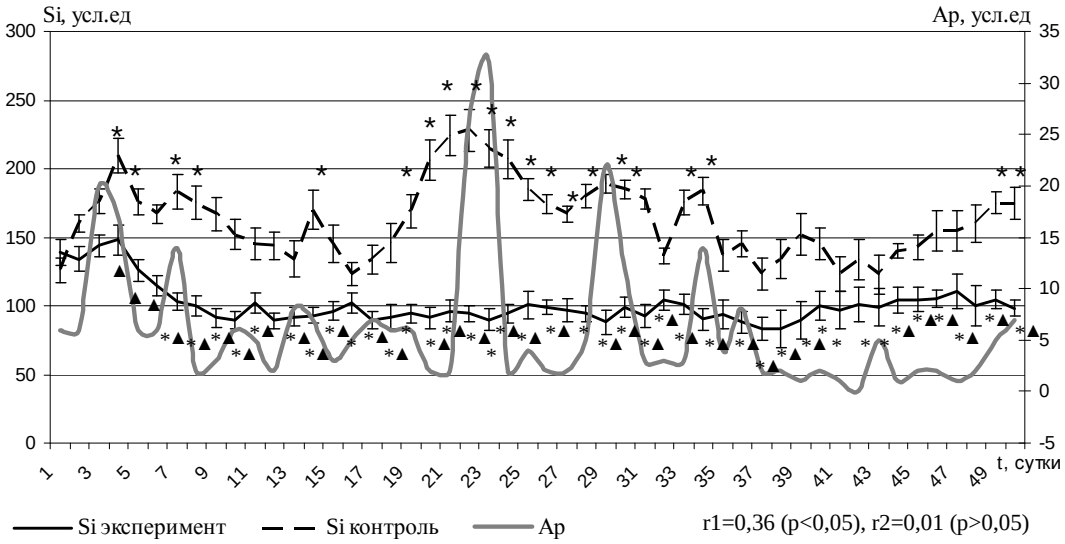


Рис. 1. Изменение стресс-индекса (Si;усл.ед) и Ap индекса (нТл) под влиянием управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой у испытуемых в разные сроки эксперимента.

Примечания: * – достоверность различий p<0,05 по критерию Вилкоксона относительно исходных значений изученных показателей; ▲– относительно контрольных значений; r1 – значение ранговой корреляции Спирмена между значениями Si, полученными в контрольной группе испытуемых и значениями Ap; r2 – между значениями Si в экспериментальной группе испытуемых и значениями Ap.

Спектральный анализ модуляционных характеристик биоэлектрических сигналов, который широко используется как неинвазивный метод изучения вегетативной регуляции сердца, позволил подтвердить эти данные и показал достоверное увеличение значений показателя общей мощности спектра сердечного ритма (Tp) у испытуемых экспериментальной группы начиная со 4-5-х суток исследования (рис. 2). Так, максимальный прирост значений Tp у этих испытуемых под влиянием УДИПЧ, также как и при анализе Si, был зарегистрирован на 5-е сутки исследования и составил 200,8% (p<0,05) от контрольных значений, после чего значения данного показателя выходили на «плато» и далее существенно не изменялись (Tp находился в пределах 2453-3585 мс^2; рис. 2).

Широко известно, что Si характеризует степень преобладания симпатических влияний над парасимпатическими и уровень напряженности регуляторных систем [7], в то время как Tp отражает суммарную активность вегетативных воздействий на СР. Некоторыми авторами [7, 8] показано, что чем выше общая мощность спектра и ниже Si, тем более выражены адаптационные возможности организма. Следовательно, снижение значений Si и рост Tp под воздействием УДИПЧ на частоте локализации максимального пика в LF-диапазоне СР свидетельствует об увеличении вагусных влияний на СР, снижении уровня напряженности

регуляторных систем организма испытуемых за счет активации вегетативного и уменьшения влияния центрального контура регуляции системы вегетативного управления сердцем и, в конечном итоге, приводит к увеличению адаптационного потенциала организма испытуемых, что и было зарегистрировано в нашем исследовании у испытуемых экспериментальной группы под влиянием 50-тидневного курса УДИПЧ.

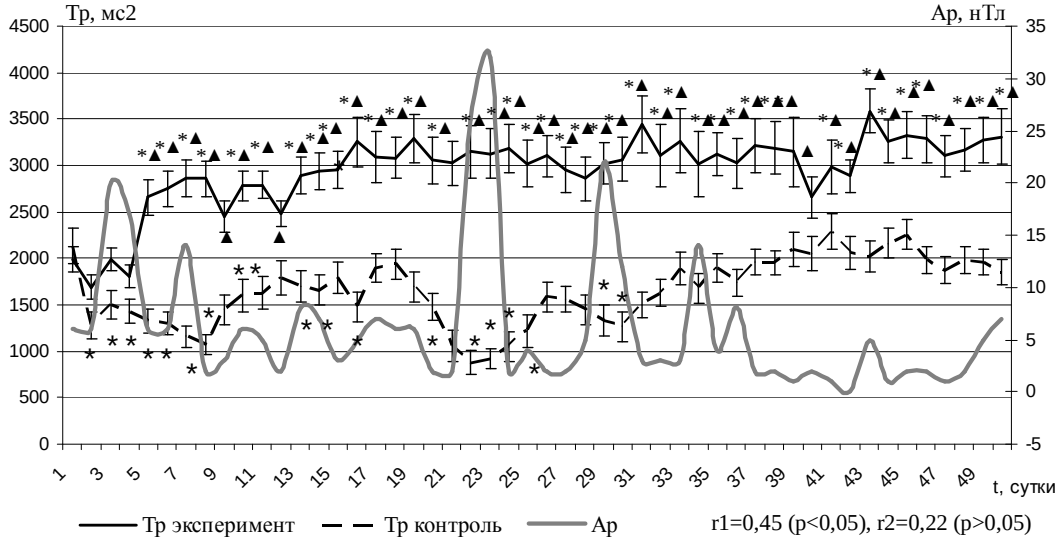


Рис. 2. Изменение общей мощности спектра сердечного ритма (Тр, мс^2) и Ар индекса (нТл) под влиянием управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой у испытуемых в разные сроки эксперимента.

Примечания: r1 – значение ранговой корреляции Спирмена между значениями Тр, полученными в контрольной группе испытуемых и значениями Ар; r2 – между значениями Тр в экспериментальной группе испытуемых и значениями Ар; остальные обозначения те же, что и на рис.1.

Полученные данные согласуются с нашими предыдущими исследованиями [10], в которых показано, что УДИПЧ является мощным механизмом управления СР и изменением функционального состояния организма в целом. Однако 50-тидневное исследование ВСР позволило выявить ритмическую составляющую изменений изученных показателей у испытуемых обеих групп, которая, безусловно, требует дальнейшего обсуждения.

Так, при анализе Si у испытуемых контрольной группы уже на 2-е сутки исследования были зарегистрированы ритмические изменения этого показателя в инфрадианном (с периодом более суток) диапазоне (рис. 1). Так, максимальные значения Si у этих испытуемых были зарегистрированы на 22-е сутки исследования (181%; $p<0,05$) от значений, полученных при фоновой записи), а минимальные – на 43 сутки исследования (97,6%; $p>0,05$) относительно фоновой записи (рис. 1).

Следует отметить несколько случаев ритмических колебаний значений Si у испытуемых контрольной группы на протяжении всего исследования, в частности со 2-х по 7-е сутки эксперимента значения Si повышались на 27,0 – 45,2% ($p<0,05$) относительно значений, полученных при фоновой записи, с 13-х по 17-е сутки на 6,2 – 7% ($p<0,05$), затем с 21-х по 28-е сутки исследования на 42,8 – 77,7% ($p<0,05$), после каждого периода увеличения значения Si снижались до исходных, а с 28-х суток вышли на «плато» и далее не изменялись (рис. 1).

У испытуемых экспериментальной группы ритмическая составляющая изменений Si на протяжении 50-ти суток исследования была выражена в значительно меньшей степени, чем при анализе значений этого показателя в контрольной группе испытуемых (рис. 1). Так, максимальные отклонения от фоновых значений Si были зарегистрированы на 4-е сутки исследования (106,5%; $p>0,05$), а минимальные – на 37-е сутки исследования (59,8 %; $p>0,05$).

Полученные нами данные подтверждаются анализом 50-тидесятидневной ритмики показателя общей мощности спектра сердечного ритма. Так, при анализе Tp у испытуемых контрольной группы были зарегистрированы колебания данного показателя в диапазоне от 880 мс^2 (22-е сутки исследования) до 2287 мс^2 (41-е сутки исследования), что составило 58,7 – 107,4% от исходных значений данного показателя, полученных в 1-е сутки исследования (рис. 2). Следует отметить ритмическое снижение показателя Tp с 6-х по 10-е сутки исследования на 24,8 – 38,9% ($p<0,05$) и с 20-х по 27-е сутки исследования – на 30,4 – 26,5% ($p<0,05$). Заметим, что с 28-х суток исследования значения Tp выходили на плато и до 50-х суток исследования достоверно не изменялись (рис. 2).

У испытуемых экспериментальной группы на протяжении всего исследования ритмика изменений показателя Tp, как и при анализе Si, была выражена в значительно меньшей степени, чем у испытуемых контрольной группы, не подвергавшихся действию УДИПЧ (рис. 2). Значения исследуемого показателя у испытуемых основной группы колебались в пределах 1691 мс^2 (2-е сутки исследования) –3585 мс^2 (43-е сутки), что составило 84,9 -180,5% от исходных значений Tp, полученных в первые сутки исследования до воздействия УДИПЧ (рис. 2).

Таким образом, у испытуемых выделенных групп в 50-тидесятидневный срок исследования зарегистрированы ритмические изменения изученных показателей ВСР в инфрадианном диапазоне, носящие, однако, неодинаковый характер. Следует отметить, что у испытуемых контрольной группы величина периодов и амплитуда ритмов значительно превышали данные параметры у испытуемых, подвергавшихся воздействию УДИПЧ.

Полученные данные согласуются с результатами исследования некоторых авторов [7, 8], отмечавших значительные различия в характеристиках ВСР испытуемых в разные сутки исследования и являются подтверждением того, что ВСР не является стационарным процессом, а зачастую зависит от внешних синхронизирующих влияний, которыми, в частности, выступают гелиогеомагнитные факторы. Однако окончательное заключение о связи ВСР с

изменением гелиогеомагнитного фона можно сделать только после анализа качественных и количественных характеристик данного фактора.

Так, анализ Ap индекса, являющегося среднесуточной планетарной характеристикой возмущений геомагнитного поля на средних широтах, показал что значения данного показателя в исследуемый период находились в среднем в диапазоне от 1 до 7 нТл, что, согласно данным литературы [12], соответствовало спокойному геомагнитному фону. Однако было зарегистрировано несколько случаев увеличения значений Ap в 3-4-е (17-20 нТл) сутки исследования, 22-23-е (26-32 нТл), 29-30-е (12-22 нТл) и 34-е (14 нТл) сутки (рис. 1, 2).

Результаты проведенного исследования показали, что увеличение значений Si и снижение Tp у испытуемых контрольной группы регистрировались за 1-2 дня до увеличения солнечной активности, количественной характеристикой которого являлось увеличение значений Ap (рис 1, 2). В частности, на 22-23-е сутки исследования, в которые были зарегистрированы максимальные значения Ap-индекса (26-32 нТл), соответствующие возмущенной геомагнитной обстановке, отмечали максимальные значения Si (177-180% от значений, полученных при фоновой записи ВСР) и минимальные значения Tp (56-58% от исходных значений; рис. 1, 2). Следует отметить, что у испытуемых, подвергшихся 50-тидесятидневному действию УДИПЧ, не было зарегистрировано существенных колебаний значений исследуемых показателей, связанных с подстройкой СР испытуемых к гелиогеофизическим вариациям (рис. 1, 2).

Таким образом, в результате проведенного анализа была выявлена связь ритмики физиологических процессов (ВСР) с ритмикой гелиогеофизических индексов (Ap). Подтверждением полученных данных являются результаты корреляционного анализа Спирмена, который позволил зарегистрировать у испытуемых контрольной группы положительную корреляционную связь средней силы между уровнем солнечной активности (Ap) и Si ($r=0,35$; $p<0,05$), а также отрицательную корреляционную связь Ap индекса и показателя Tp ($r= -0,45$; $p<0,05$; рис. 1,2).

Следовательно, у испытуемых контрольной группы наблюдалась своеобразная подстройка (синхронизация) ритмики физиологических процессов к ритмике гелиогеофизического индекса: по мере увеличения Ap снижалась ВСР испытуемых, что, связано с нарушением вегетативного контроля сердечной деятельности, увеличением уровня стресса и снижением адаптационного потенциала организма испытуемых в ответ на возмущение геомагнитного поля Земли.

Таким образом, у испытуемых контрольной группы зарегистрировано возникновение внешней синхронизации с гелиогеомагнитными факторами. Это может быть вызвано с тем, что организм «подстраивается» под внешний, естественный датчик времени.

Некоторыми авторами [11-13] показано, что ритмы гелиогеофизических показателей являются внешними синхронизаторами соответствующих эндогенных биологических ритмов. Вследствие этого реакция биологических объектов на сбои ритмов внешнего синхронизатора, в частности, гелиогеомагнитную активность, является адаптационной стресс-реакцией и проходит по тому же типу, что и

адаптационный стресс, возникающий при трансконтинентальных перелетах из-за нарушения синхронизации фаз суточных ритмов с локальным временем.

Таким образом, полученные нами данные о снижении ВСР испытуемых контрольной группы в ответ на увеличение Ар-индекса, в частности, уменьшении значений исследуемых показателей ВСР у испытуемых-нормотоников до уровня умеренной симпатикотонии (Si – 224-228 усл.ед, Тр – 880-920 мс^2) в дни возмущенной геомагнитной обстановки (22-23 сутки исследования) свидетельствуют о том, что увеличение гелиогеофизической активности является стресс-фактором для организма испытуемых, а биологические ответы ССС испытуемых на данное воздействие протекают по типу неспецифической адаптационной стресс-реакции на данные вариации.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют также о том, что многократное УДИПЧ способно изменять временную организацию физиологических систем организма испытуемых, и в частности ВСР. Так у испытуемых, подвергшихся 50-тидесятидневному УДИПЧ была зарегистрирована модификация инфрадианной ритмики показателей ВСР, выраженная в снижении Si и увеличении Тр в первые сутки исследования, а в дальнейшем в появлении низкоамплитудных колебаниях данных показателей в пределах нормальных для данной группы испытуемых значений изученных показателей.

Кроме того, воздействие УДИПЧ на испытуемых существенно изменило синхронизацию показателей ВСП с Ар, что выражалось в отсутствии статистически значимых корреляционных связей между изученными показателями (рис. 1, 2).

Ранее в наших исследованиях [10] было показано, что многократное воздействие УД, частота которого соответствует частоте локализации максимального пика мощности в низкочастотном диапазоне спектра СР, приводит к увеличению синхронизации колебательных процессов в кардиореспираторной системе испытуемых.

Возникновение внешнего десинхроноза на фоне внутренней синхронизации физиологических процессов ССС может быть связано с тем, что организм «переключается» на новый датчик времени – УДИЧП, которое, по-видимому, оказывает на организм более сильное синхронизирующее действие, чем природные ЭМП. Синхронизация в данном случае достигается введением в афферентный сигнал гармоничной составляющей с частотой, совпадающей с основной частотой колебаний контура управления СР. Изменение свойств собственных колебательных процессов организма происходит на основе резонанса в спектре ВСР при воздействии управляемого дыхания на частотах колебаний спектра СР.

Явление синхронизации ритмики физиологических процессов между собой и с внешними ритмозадающими факторами является фундаментальным свойством биологических систем. Для реализации синхронизации необходимо, чтобы осциллирующая система обладала внутренним источником энергии, за счет которого происходят автоколебания. Тогда при попадании частоты внешнего сигнала в область синхронизации будет происходить «захват» частоты внешнего сигнала внутренним ритмом биосистемы [14].

Таким образом, приведенные результаты исследования свидетельствуют о том, что организм обладает способностью реагировать как на ритмические вариации, так и на возмущения гелиогеомагнитного поля. Можно с уверенностью заключить, что эти возмущения являются стресс-фактором, в ответ на которые в организме развивается стресс-реакция. При этом УДИПЧ обладает высоким адаптивным действием, увеличивая ВСР испытуемых, модифицируя исходную временную организацию физиологических процессов ССС испытуемых, а также значительно уменьшая связь ритмики физиологических процессов с вариациями гелиогеофизических факторов. Следовательно, с помощью многократного воздействия УД, частота которого соответствует частоте локализации максимального пика мощности в низкочастотном диапазоне спектра, возможна коррекция нарушений, происходящих в ССС под влиянием гелиогеомагнитных возмущений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Управляемое дыхание, частота которого соответствует частоте локализации максимального пика мощности в низкочастотном диапазоне спектра сердечного ритма, способно изменять временную организацию физиологических систем организма испытуемых, а также значительно уменьшать связь ритмики физиологических процессов в сердечнососудистой системе человека с вариациями гелиогеофизических факторов.
2. 50-тидесятидневное управляемое дыхание с индивидуально подобранной частотой изменяет вариабельность сердечного ритма испытуемых посредством увеличения вагусных влияний на сердечный ритм, снижения уровня напряженности регуляторных систем организма и, в конечном итоге, приводит к увеличению адаптационного потенциала организма испытуемых волонтеров.
3. У испытуемых выделенных групп в 50-тидесятидневный срок исследования зарегистрированы различные по силе и интенсивности ритмические изменения изученных показателей ВСР. У испытуемых контрольной группы величина периодов и амплитуда ритмов значительно превышали данные параметры по сравнению исследуемыми показателями у испытуемых, подвергавшихся воздействию УДИПЧ.
4. Снижение ВСР испытуемых контрольной группы в ответ на увеличение геомагнитных возмущений свидетельствуют о нарушении вегетативного контроля сердечной деятельности и развитии неспецифической адаптационной стресс-реакции.
5. С помощью многократного воздействия управляемого дыхания, частота которого соответствует частоте локализации максимального пика мощности в низкочастотном диапазоне спектра, возможна коррекция нарушений, происходящих в сердечно-сосудистой системе испытуемых под влиянием гелиогеомагнитных возмущений.

Список литературы

1. Атьков О.Ю. Исследование воздействия геомагнитных бурь на функциональное состояние человеческого организма / Атьков О.Ю., Рогоза А.Н. // Корреляции биологических и физико-химических процессов с космическими и гелиогеофизическим факторами.- Пущино, 1996. - 37-38 с.
2. Владимирский Б.М. Влияние солнечной активности на биосферу – ноосферу. Гелиобиология от А. Л. Чижевского до наших дней / Владимирский Б.М., Темурьянц Н.А. –Изд. МНЭПУ, Москва 2000. – 182 – 183 с.
3. Русанов В.И. Методы исследования климата для медицинских целей. Тезисы Всесоюзного совещания по географическим проблемам организации туризма и отдыха./ Русанов В. И. -Томск, 1973.
4. Рожнов О.И. Динамика параметров сердечно-дыхательного синхронизма и уровень некоторых стресс-манифестных гормонов в плазме крови при психоэмоциональном стрессе / О.И. Рожнов, А.К. Шадрин, А. Г. Похотько. – Краснодар: Кубанская гос. мед. академия. – 2006. – Вып. – С. 154-158
5. Флейшман А.Н. Медленные колебания гемодинамики / А.Н. Флейшман. – Новосибирск, 1999. – 264 с.
6. De Boer R.W. On the spectral analysis of blood pressure variability / R.W. De Boer, J.M. Karemuker, J. Stracker // Am. J. Physiol. – 1986. – V. 251, N 3. – P. 685.
7. Баевский Р. М. Математический анализ изменений сердечного ритма при стрессе / Баевский Р. М., Кириллов О.И. – М.: Наука, 1984. – 234 с.
8. Heart rate variability. Standatds of Measurement, Physiological interpretation and clinical use// Circulation. – 1996. – V.93. – P.1043-1065.
9. Рябыкина Г.В. Анализ вариабельности ритма сердца / Г.В. Рябыкина, А.В. Соболев// Кардиология. – 1996. – № 10. – 87–97 с.
10. Бирюкова, Е.А. Изменение синхронизации ритмических процессов в кардиореспираторной системе испытуемых под воздействием управляемого дыхания с индивидуально подобранной частотой / Е.А. Бирюкова, Е.Н. Чуян, О.Д. Богданова, Т.В. Заячникова // Перспективи медицини та біології. – Луганск: Т2.–№2.–2010.–С.15-18.
11. Зайцев А.Н. Спутниковые системы сбора и обработки геомагнитных данных. - В кн.: Геомагнитные исследования. М.: Радио и связь, № 30, 1982.- 60-64 с.
12. Амиантов А. С. Брошюра “Вариации магнитного поля Земли - база цифровых данных магнитных обсерваторий России за период 1984-2000 гг. / Амиантов А. С., Зайцев А. Н., Одинцов В. И., Петров В. Г. Москва, ИЗМИРАН.- 2001. – 52 с.
13. Бреус Т.К. Магнитные бури: медико-биологические и геофизические аспекты./ Бреус Т.К., Раппопорт С.И. М,: Советский спорт. 2003. 192 с.
14. Пиковский А. Синхронизация. Фундаментальное нелинейное явление. / Пиковский А., Розенблюм М., Куртс Ю. – М.: Техносфера, 2003. 496 с.

Чуян О.М. Вплив керованого дихання з індивідуально підібраною частотою на варіабельность серцевого ритму з врахуванням геліогеомагнітних обурень / О.М. Чуян, О.О. Бирюкова, Т.В. Заячникова, І.С. Пєрєдкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 211-222.

Стаття присвячена вивченню впливу керованого дихання з індивідуально підібраною частотою на варіабельность сердечного ритму (ВСР) з врахуванням геліогеомагнітних обурень. Показано, що кероване дихання з індивідуально підібраною частотою володіє високою адаптивною дією, збільшуючи ВСР волонтерів, відновлює вихідну тимчасову організацію фізіологічних процесів в ССС волонтерів за допомогою синхронізуючої дії даного чинника, а також значно зменшує зв'язок ритміки фізіологічних процесів з варіаціями геліогеофізичних чинників.

Ключові слова: варіабельность серцевого ритму, стрес-індекс, геліофізичні чинники.

THE CONTROLLED BREATH WITH INDIVIDUALLY PICKED UP FREQUENCY INFLUENCE ON RELATION OF THE HEART RATE VARIABILITY OF EXAMINEES WITH VARIATIONS OF HELIOGEOMAGNETIC FACTORS

Chuyan E.N., Birjukova E.A, Zayachnikova T.V, Peredkova I.S.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: biotema@mail.ru

The article is devoted to studying controlled breath with individually picked up frequency (HRV) influence of the heart rate variability (HRV) taking into account heliogeomagnetic factors. The CBIPF possesses high adaptive action, showing that increasing HRV of examinees, restores the initial temporary organization of physiological processes in the cardiovascular system examinees by means of synchronizing action of this factor, and also considerably reduces communication of speed of physiological processes with variations of heliogeophysical factors.

The examinees of the allocated groups in 50-day term of research had rhythmic changes of the studied indicators of HRV various on force and intensity. Examinees of control group have a size of the periods and amplitude of rhythms considerably exceeded these parameters in comparison by studied indicators at the examinees who were exposed to influence of CBIPF.

Decrease in HRV of examinees of control group in reply to increasing of geomagnetic indignations testify to violation of vegetative control of heart activity and development nonspecific adaptation stress reaction.

The given results of research testify that the organism possesses ability to react both to rhythmic variations, and to indignations of a heliogeomagnetic field. It is possible to conclude with confidence that these indignations are a stress factor in reply to which in an organism the stress reaction develops.

Therefore, by means of repeated influence of CBIPF the frequency of which corresponds to the frequency of localization of the maximum peak of power in the low-frequency range of a range, correction of the violations happening in cardiovascular system under the influence of heliogeomagnetic indignations is possible.

Keywords: heart rate variability, stress index, heliogeomagnetic factors.

References

1. Atkov O.Y., Rogoza A.N. Issledovanie vozdeystviya geomagnitnykh bur na funktsionalnoe sostoyanie chelovecheskogo organizma, (Pushchino, 1996), 37-38 s.
2. Vladimirskiy B.M., Temuryants N.A. Vliyanie solnechnoy aktivnosti na biosferu – noosferu. Geliobiologiya ot A. L. Chizhevskogo do nashikh dney, (MNEPU, Moskva, 2000), p.182 – 183.
3. Rusanov V.I. Metody issledovaniya klimata dlya meditsinskikh tseley. Tezisy Vsesoyuznogo soveshchaniya po geograficheskim problemam organizatsii turizma i otdykha, (Tomsk, 1973).
4. Rozhnov O.I., Shadrin A.K., Pokhotko A.G. Dinamika parametrov serdechno-dykhatelnogo sinkhronizma i uroven nekotorykh stress-manifestnykh gormonov v plazme krovi pri psikhoemotsionalnom stresse, (Krasnodar: Kubanskaya gos. med. Akademiya, 2006), p. 154-158.

5. Fleyshman A.N. Medlennye kolebaniya gemodinamiki (Novosibirsk, 1999), p. 264.
6. De Boer R. W. On the spectral analysis of blood pressure variability / R. W. De Boer, J. M. Karemuker, J. Stracker // Am. J. Physiol. – 1986. – V. 251, N 3. – P. 685.
7. Baevskiy R.M., Kirillov O.I. Matematicheskiy analiz izmeneniy serdechnogo ritma pri stresse , (Nauka, 1984), s. 234.
8. Heart rate variability. Standatds of Measurement, Physiological interpretation and clinical use// Circulation. – 1996. – V.93. – P.1043-1065.
9. Ryabykina G.V., Sobolev A.V. Analiz variabelnosti ritma serdtsa, 87–97 s. (1996).
10. Biryukova Y.A., Chuyan Y.N. Bogdanova O.D., Zayachnikova T.V. Izmenenie sinkhronizatsii ritmicheskikh protsessov v kardiorespiratornoy sisteme ispytuemykh pod vozdeystviem upravlyaemogo dykhaniya s individualno podobrannoy chastotoy. Perspektivi meditsini ta biologiї, (Lugansk: T2.–№2.–2010), p.15-18.
11. Zaytsev A.N. Sputnikovye sistemy sbora i obrabotki geomagnitnykh dannykh. - V kn.: Geomagnitnye issledovaniya, (Radio i svyaz, № 30), 60-64 s. (1982).
12. Amiantov A.S., Zaytsev A.N., Odintsov V.I., Petrov V.G. Broshyura “Variatsii magnitnogo polya Zemli - baza tsifrovykh dannykh magnitnykh observatoriy Rossii za period 1984-2000 gg., (IZMIRAN, 2001), p.52.
13. Breus T.K., Rappoport S.I. Magnitnye buri: mediko-biologicheskie i geofizicheskie aspekty, (Sovetskiy sport. 2003), s.192 .
14. Pikovskiy A., Rozenblyum M., Kurts Y. Sinkhronizatsiya. Fundamentalnoe nelineynoe yavlenie, (Tekhnosfera, 2003), p.496.

Поступила в редакцию 29.08.2013 г.

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 223-231.

УДК 597.556.35:577.15

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРАЙНЕ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В УСЛОВИЯХ СТРЕСС-ИНДУЦИРОВАННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ

Чуян Е.Н., Раваева М.Ю., Никольская В.А., Подаревская А.М., Белый И.А., Джелдубаева Э.Р., Заячникова Т.В., Древетняк Н.А., Туманянц Е.Н., Передкова И.С.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: mravaeva@ukr.net

Применение электромагнитного излучения крайне высокой частоты через 24, 48 и 72 ч после стресса позволило существенно снизить интенсивность перекисного окисления липидов, что отразилось в достоверном снижении концентрации ТБК-АП в тканях животных по сравнению с таковыми у животных, подвергнутых действию острого ульцерогенного стресса. Установленная специфическая толерантность исследованных тканей к процессов свободнорадикального окисления, что связано с разным уровнем экспрессии антиоксидантных ферментов и особенностями метаболизма в них.
***Ключевые слова*:** свободнорадикальное окисление, ТБК-АП, ульцерогенный стресс.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время становится все более очевидной роль стресса в развитии патологических состояний, поскольку воздействие стресса на организм носит целостный характер [1]. Поэтому исследования влияния различных стресс-факторов на организм проводятся как в клинических, так и в экспериментальных условиях, а поиск антистрессорных факторов разной природы является актуальной научной задачей.

В наших предыдущих исследованиях [2] показано, что электромагнитное излучение крайне высокой частоты (ЭМИ КВЧ) оказывает стресс-лимитирующее действие при гипокинетическом [3] и болевом [4] стрессах. Антистрессорное действие ЭМИ КВЧ показано и в модели стрессорного ульцерогенеза [5], где язвообразование слизистой оболочки желудка (СОЖ) является объективным маркером стресса и одной из стандартных реакций на стресс компонентов «триады» общего адаптационного синдрома [6]. Одним из основных факторов патогенеза СОЖ при стрессе считается усиление процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ), что в дальнейшем приводит к морфофункциональными нарушениями биологических мембран и формированию язвенных поражений СОЖ и двенадцатиперстной кишки [7].

Для оценки интенсивности ПОЛ наиболее часто используют количественное определение малонового диальдегида (МДА) [8], который реагирует с тиобарбитуровой кислотой (ТБК), образуя комплекс активных продуктов (ТБК-АП).

Накопление ТБК-АП в тканях является одним из показателей нарушения окислительно-восстановительного баланса в поврежденном органе [9], а его исследование является методом раннего выявления метаболических нарушений в организме даже на доклинической стадии заболевания [10].

В наших работах [2, 3] показано, что 10-тикратное КВЧ-воздействие как при превентивном применении, так и в комбинации со стрессом на 10-тисуточное ограничение подвижности животных приводит к снижению интенсивности ПОЛ и активации антиоксидантных систем организма. Однако в медицинской практике применение стресс-протекторов и антиоксидантов начинается не до, а после действия агрессивных факторов на организм.

Следовательно, актуальным является выявление антиоксидантного действия ЭМИ КВЧ после стресс-индуцированного повреждения, что и явилось целью настоящего исследования.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальная часть работы выполнена на 30 белых беспородных крысах-самцах массой 180 — 230 г, полученных из питомника научно-исследовательского института биологии Харьковского национального университета им. С. Н. Каразина. До и в период экспериментов крысы находились в виварии при температуре воздуха +20-22^{0}С, влажности – не более 50%, объеме воздухообмена (вытяжка: приток) – 8:10, в световом режиме – день – ночь. Животных размещали в стандартных пластиковых клетках и содержали на стандартном рационе. Все проведенные исследования проводились согласно международных принципов Европейской конвенции «О защите позвоночных животных, которые используются для экспериментов и других научных целей», норм биомедицинской этики, Закону Украины «Про захист тварин від жорстокого поводження».

Животные были разделены на три группы: 1 – контрольная (интактные животные, которые находились в обычных условиях вивария), 2 – животные подвергались воздействию стрессорного ульцерогенеза, 3 - животные после стресса (через 24, 48 и 72 ч) подвергались трехкратному КВЧ-воздействию.

За 24 ч до стресс-воздействия животных лишали пищи при свободном доступе к воде, метили водоустойчивой краской. Стрессорный ульцерогенез индуцировали в модели вынужденного плавания [11] в бассейне в течение 60 мин. Бассейн представлял собой прямоугольную ванну 80 х 80 х 130 см, закрывающуюся сверху сеткой. Уровень воды составлял 30 см, температура воды +20°С.

КВЧ-воздействие осуществлялось с помощью одноканального генератора «КВЧ. РАМЕД. ЭКСПЕРТ-01» (регистрационное свидетельство № 783/99 от 14.07.99, выданное КНМТ МОЗ Украины о праве на применение в медицинской практике в Украине). Технические характеристики генератора: рабочая длина волны 7,1 мм, частота излучения 42,4 ГГц, плотность потока мощности облучения 0,1 мВт/см^2. Воздействие осуществлялось 3-хкратно один раз в сутки в течение 30 минут на затылочно-воротниковую область.

Животных умерщвляли методом кранио-цервикальной дислокации через 72 часа после стресса и после 3-хкратного КВЧ-воздействия.

ТБК-АП определяли в сыворотке крови, гомогенатах печени и сердца. Кровь собирали в пробирки с добавлением 1,5 мл цитрата натрия на 5 мл крови, охлаждали и центрифугировали со скоростью 1500 об/мин 15 мин. Для получения гомогенатов печени и сердца каждый образец взвешивали и добавляли 0,02 М фосфатный буфер в весовом соотношении 1:10, гомогенизировали и центрифугировали 15 мин со скоростью 3000 об/мин.

Концентрацию малонового диальдегида определяли по методу [12]. К 3 мл 1,4 % ортофосфорной кислоты добавляли 0,25 мл исследуемой ткани (сыворотки крови, надосадочной жидкости гомогенатов печени и сердца), затем приливали 1 мл 0,5 % раствора тиобарбитуровой кислоты и помещали в кипящую водяную баню на 45 минут. Пробы охлаждали, добавляли 4 мл бутанола и встряхивали в течение 1 мин до образования суспензии.

После центрифугирования супернатант фотометрировали при двух длинах волн λ=535 нм и λ=570 нм против холостой пробы в кювете с длинной оптического пути 1 см. Расчет содержания ТБК-АП производили по формуле:

$$C = \frac{D535 - D570}{0{,}156} \times 16,$$

где: С – содержание ТБК-АП в опытной пробе (мкмоль/л); D535 – оптическая плотность опытной пробы при 535 нм; D570 – оптическая плотность опытной пробы при 570 нм; 0,156 – коэффициент молярной экстинкции комплекса малоновый альдегид-ТБК в л/мкмоль/см; 16 – коэффициент разведения сыворотки.

Статистическая обработка результатов проводилась с помощью пакета Статистика 5.5 с использованием критериев Манна-Уитни, достоверность различий результатов считалась при $p \leq 0{,}05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты настоящего исследования показали, что у животных контрольной группы накопление ТБК-АП в исследуемых тканях было неравномерным (табл. 1).

Таблица 1.

Содержание ТБК-активных продуктов в сыворотке крови, в гомогенате печени и сердца (мкмоль/л) у животных экспериментальных групп

Группы	Сыворотка крови	Гомогенат печени	Гомогенат сердца
Контрольная (1)	1,31±0,06 p2≤0,05 p3≤0,05	1,66±0,08 p2≤0,05 p3≤0,05	1,56±0,05 p2≤0,05 p3≤0,05
Стресс (2)	2,87±0,07 p1≤0,05 p3≤0,05	3,59±0,07 p1≤0,05 p3≤0,05	4,10±0,11 p1≤0,05 p3≤0,05
КВЧ (3)	1,56±0,06 p1≤0,05 p2≤0,05	2,72±0,06 p1≤0,05 p2≤0,05	3,69±0,09 p1≤0,05 p2≤0,05

Примечание: p1-3 — достоверность различий между группами животных, обозначенными в таблице 1 – 3 соответственно.

У интактных животных базальный уровень ТБК-АП в гомогенатах печени и сердца был выше, чем в сыворотке крови на 26,33% ($p \leq 0,05$) и 18,87% ($p \leq 0,05$) соответственно.

По мнению ряда исследователей [13, 14], такая специфика толерантности тканей к ПОЛ связана с разным уровнем экспрессии антиоксидантных ферментов и особенностями метаболизма в них. Известно, что наиболее интенсивно процессы ПОЛ протекают в метаболически активных тканях: печени и сердце. Данные особенности обусловлены, очевидно, высокой интенсивностью окислительного метаболизма, высоким (относительно других органов) содержанием субстратов ПОЛ – фосфолипидов, ненасыщенных жирных кислот [13], а также функциональным значением печени и сердца.

Острый стресс, индуцированный длительным плаванием, привел к существенному увеличению содержания ТБК-АП по отношению к таковому в контрольной группе. Так, содержание ТБК-АП в сыворотке крови увеличилось на 118,57% ($p \leq 0,05$), в гомогенате печени – на 116,27% ($p \leq 0,05$), а в гомогенате сердца на 162,61% ($p \leq 0,05$) по отношению к таковым в контрольной группе (см. табл. 1, рис. 1).

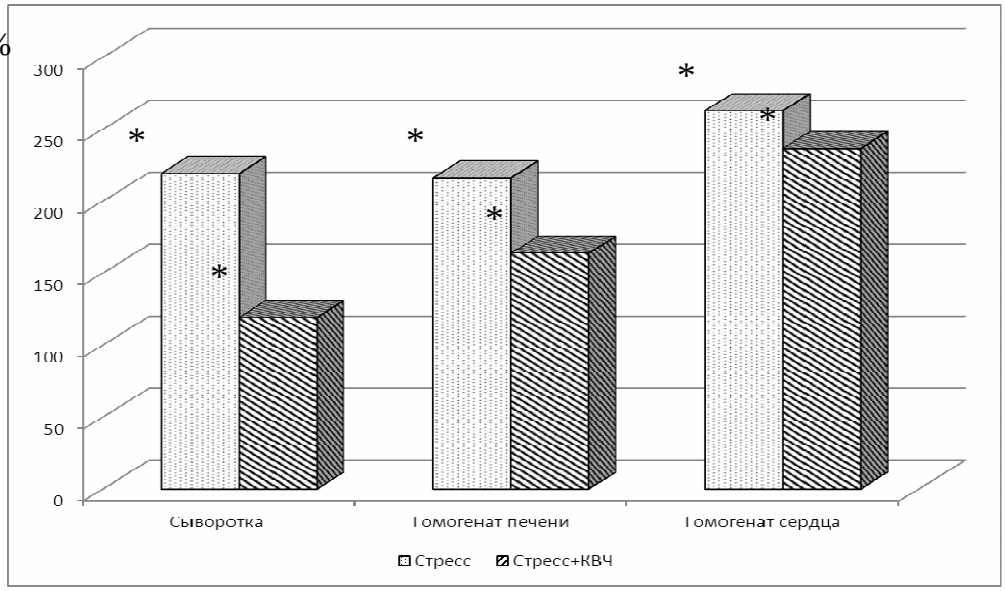


Рис. 1 Концентрация ТБК- активных продуктов в сыворотке крови, гомогенатах печени и сердца относительно таковых в контрольной группе, принятых за 100%.
Примечание: * - достоверность различий при $p \leq 0,05$

Таким образом, действие стресса привело к увеличению интенсивности ПОЛ. Полученные результаты согласуются с многочисленными исследованиями [15-17],

которые указывают на то, что при действии стресс-факторов различной природы в организме человека и животных существенно нарушается баланс между процессами ПОЛ и антиоксидантной системой; происходит чрезмерная интенсификация первого и угнетение второго, причем усиление процессов ПОЛ при стрессе (болевом, эмоциональном) происходит в различных органах. Так, показано [3], что десятитисуточное ограничение подвижности животных привело к резкой активации процессов ПОЛ и снижению тиол-дисульфидного обмена в головном мозге крыс, что связано со снижением стрессоустойчивости и адаптивности организма к внешним воздействиям.

На фоне общего увеличения концентрации ТБК-АП у животных второй группы, их базальный уровень в гомогенатах печени и сердца оставался выше, чем в сыворотке крови Причем, действие стресса привело к интенсификации ПОЛ в первую очередь в сердце – уровень ТБК-АП в нем увеличился на 42,83% ($p \leq 0,05$) по сравнению с таковым в сыворотке крови. Накопление ТБК-АП в гомогенате печени превысило таковой в сыворотке крови на 25 % ($p \leq 0,05$).

Известно, что различные органы и ткани в разной степени подвержены действию агентов, вызывающих оксидативный стресс, и демонстрируют различную устойчивость в процессе реализации этого патологического состояния [18, 19]. Так, например, при стрессе активированные клетки печени продуцируют провоспалительные цитокины и большое количество перекиси водорода, являющейся одновременно мощным стимулятором свободнорадикальных процессов и фактором, регулирующим цитокиновый профиль [20, 21].

Применение трехкратного КВЧ-воздействия (через 24, 48 и 72 ч после стресса) позволило существенно снизить интенсивность ПОЛ, что отразилось в достоверном снижении концентрации ТБК-АП в сыворотке крови на 55,5% ($p \leq 0,05$), в гомогенате печени на 24,3 % ($p \leq 0,05$), сердца – на 10 % ($p \leq 0,05$) по отношению к таковым показателям у животных, подвергнутых действию острого стресса (см. табл. 1, рис. 1). Следует отметить, что КВЧ-воздействие не привело к перестройке тканевой специфичности накопления ТБК-АП в исследуемых органах. Как и при стрессе, максимальная концентрация ТБК-АП наблюдалась в тканях сердца и печени и превышала на 136,06 % ($p \leq 0,05$) и 73,79% ($p \leq 0,05$) таковые в сыворотке крови данной группы животных.

Эти результаты согласуются с результатами наших предыдущих исследований [3], где показано, что 10-тикратное КВЧ-воздействие перед или в комбинации с хроническим гипокинетическим стрессом вызывало снижение интенсивности ПОЛ на фоне интенсификации тиол-дисульфидного обмена в коре обоих полушарий головного мозга животных.

Следовательно, ЭМИ КВЧ проявляет антиоксидантную активность как при хроническом, так и при остром стрессах, а также при различной комбинации ЭМИ КВЧ и стрессирующего фактора.

Эти результаты согласуются с данными клинических и экспериментальных исследований [22, 23], в которых показано, что КВЧ-излучение обладает антиоксидантным действием, причем изменение содержания продуктов ПОЛ и увеличение антиоксидантного потенциала крови коррелирует с клиническим

эффектом проводимых процедур, что приводит в свою очередь к увеличению неспецифической резистентности и адаптивности организма человека и животных к действию как сильных, так и слабых внешних воздействий [24, 25].

Известно, что изменения интенсивности процессов ПОЛ в значительной степени связаны с уровнем активности симпатоадреналовой системы [26, 27]. В наших предыдущих исследованиях [2, 3] обнаружено, что антистрессорное действие ЭМИ КВЧ связано с уменьшением содержания катехоламинов в периферической крови, надпочечниках, твердой мозговой оболочке, ушках миокарда и эритроцитах периферической крови крыс. Поэтому возможно, что одним из механизмов, обеспечивающих снижение интенсивности ПОЛ при действии ЭМИ КВЧ, является подавление гиперактивности симпатоадреналовой системы – одной из важнейших стрессреализующих систем. Можно предположить, что КВЧ-воздействие оказывает антиоксидантное действие, активируя антиоксидантные ферменты (каталазу, супероксиддисмутазу), которые, в свою очередь угнетают высвобождение катехоламинов из нервных окончаний и надпочечников, а также действие этих моноаминов на постсинаптическом уровне, уменьшая тем самым активацию ПОЛ [28] и ограничивая чрезмерную стресс-реакцию и ее повреждающее действие на органы и ткани.

Результаты настоящего исследования могут служить основой для дальнейшего исследования механизмов биологического действия ЭМИ КВЧ и разработки научно-обоснованных рекомендаций по использованию ЭМИ КВЧ в медицинской и ветеринарной практике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что 3-хкратное КВЧ-воздействие после острого стресса приводит к выраженному снижению содержание ТБК-АП в исследуемых тканях, что свидетельствует о выраженной антиоксидантной активности данного физического фактора.

Список литературы

1. Айрапетянц М.Г. Неврозы в эксперименте и клинике. / М.Г. Айрапетянц, А.М. Вейн. – М.: Наука, 1992. – 272 с.
2. Чуян Е. Н. Изменение функциональной активности симпатоадреналовой системы и показателей поведения крыс под влиянием электромагнитного излучения миллиметрового диапазона / Е. Н. Чуян, Н. А. Темурьянц, Н.В. Чирский, Нейрофизиология // Neurophysiology / Neurophysiology.– 2003. – Т.35, № 2. – С. 118-128.
3. Чуян, Е. Н. Влияние низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты на изменение моторной асимметрии крыс / Е. Н. Чуян // Нейрофизиология / Neurophysiology. – 2005. – Т. 37, № 2. – С. 164-168.
4. Чуян, Е. Н. Механизмы антиноцицептивного действия низкоинтенсивного миллиметрового излучения : монография / Е. Н. Чуян, Э. Р. Джелдубаева. – Симферополь, 2006. – 458 с.
5. Чуян Е. Н. Влияние электромагнитного излучения крайне высокой частоты на стрессорный ульцерогенез / Е.Н. Чуян, М.Ю. Раваева, А. М. Подаревская // Психофізіологічні та вісцеральні функції в нормі та патології : матеріали VI Міжнародної наукової конференції, (Київ, 2012 г.). – Київ, 2012. – С. 226.
6. Селье Г. Очерки об адаптационном синдроме. / Селье Г. М.: Медгиз. 1960. – С.254-255.

7. Васильев Ю.В. Язвенная болезнь / Васильев Ю.В. // Избранные главы клинической гастроэнтерологии / под ред. Л.Б. Лазебника. М.: Анахарсис, 2005. – С. 82–112.
8. Суханова Г.А. Биохимия клетки / Г.А. Суханова, В.Ю. Серебров. – Томск: Чародей. 2000. – С. 91-142.
9. Барабой В.А. Окислительно-антиоксидантный гомеостаз в норме и патологии / Под. ред. акад. АМН Украины Ю.А. Зозули // В.А. Барабой, Д.А. Сутковой. — К.: Чернобыльинтеринформ, 1997. — Ч. 1, 2.
10. Марри Р. Биохимия человека / Р. Марри, Д. Греннер, П. Мейес, В..Родуэлл – М., 1993. – Т. 1–2. – 779 с.
11. Porsolt R.D. Psychotropic screening procedures: In: Methods in Behavioral Pharmacology, Ed. F. van Haaren / R.D. Porsolt, R.A. McArthur, A. Lenegre// Elsevier, New York, 1993. – P. 2351.
12. Uchiyama M. Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test / Uchiyama M., Mihara M.// Analyt. Biochemia. – 1978. – V. 86. – P. 271-278.
13. Сутковой Д.А. Особенности свободнорадикальных процессов в крови и мозге у первого поколения потомства крыс, подвергнутых воздействию ионизирующего излучения / Д.А. Сутковой, Е.Н. Горбань // Вестник гигиены и эпидемиологии. – 2001. – Т.5, № 1. – С. 91-95.
14. Гостюхина О. Л. Антиоксидантный комплекс камбалы-калкана psetta (scophthalmus) maxima maeotica (l., 1758) как индикатор физиологического состояния организма: тканевые особенности / О.Л. Гостюхина, И.В. Головина, Т.Б. Вахтина, // Морський екологічний журнал. – 2010 .– № 3. – С. 15-22.
15. Демчук М.Л. Процессы перекисного окисления липидов и активности сукцинатдегидрогеназы мозга при черепно-мозговой травме в эксперименте / М. Л. Демчук, А. Е. Медведев, М. Ш. Промыслов // Вопр. мед. химии. – 1993. – № 2. – С.23-25.
16. Нилова Н. С., Система перекисного окисления липидов головного мозга крыс в условиях эмоционально-болевого стресса различной длительности / Н. С. Нилова, Л. Н. Полежаева // Вопр. мед. химии. – 1993. – № 6. – С.28-31.
17. McCord J. M. Superoxyde production and human disease / McCord J. M.// J. Cell. Biochem. – 1991. – V. 34. – P. 108-115.
18. Камскова Ю. Г. Изменение антиоксидантного статуса и уровня ПОЛ в крови и печени в динамике 30-суточной гипокинезии // Бюл. эксперим. биологии и медицины. – 2001. – Т.132, № 10. – С. 387–389.
19. Акопян В .П. Сдвиги в содержании свободных аминокислот в печеночной и сердечной тканях в условиях ограничения двигательной активности / В.П. Акопян, О.П. Соцкий // Биомедицинская химия . – 2007. – Т.53, № 3. – С. 307–312.
20. Livingstone D.R. Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms / D.R. Livingstone // Mar. Pollut. Bull. – 2001. – V.42, № 8. – P. 656 – 666.
21. Moore M. N. Molecular and cellular pathology: summary / M. N. Moore // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 1992. – V.91. – P. 117 – 119.
22. Лебедева А.Ю. Динамика процессов перекисного окисления липидов у больных нестабильной стенокардией при проведении ММ-терапии / А.Ю. Лебедева, В.А. Люсов Н.А., Волов, И. Г. Щелкунова // Миллиметр. волны в биологии и медицине. – 1995. – № 5. – С.50-65.
23. Мартынюк В.С. Роль перекисного окисления липидов и тиол-дисульфидного обмена в механизмах антистрессорного действия электромагнитного излучения крайне высокой частоты / В.С. Мартынюк, Н.А. Темурьянц // Миллиметровые волны в биологии и медицине. – 1995. – № 5. – С. 6–8.
24. Годлевський Л. С. Оцінка стану неспецифічної резистентності організму за тіол-дісульфідним співвідношенням крові / Л.С. Годлевський, В.В. Костюшов, Н.М. Мандрієвська. – Одеса. Маяк, 1997. – 157 с.
25. Соколовский В.В. Оценка состояния тиолдисульфидной системы живых организмов – перспективное направление биофизических исследований / В. В.Соколовский, Л. Н. Галль/ II съезд биофизиков в кн.: Тезисы докладов II съезда биофизиков России (Москва). – Москва, 1999. – С. 844.
26. Маньковська І. М. Особливості механізмів інтенсифікації перекисного окислення ліпідів у тканинах щурів при гіпоксії різного типу / І.М. Маньковська, М.М. Середенко, Н.М. Нагнибіда // Физиол. журн. – 1993. – Т.39, № 4. – С. 25-33.
27. Тажибаев Ш.С., Алиментарная модификация уровней катехоламинов и состояния системы тиолзависимой защиты в мозге в условиях экспериментального судорожного синдрома / Ш.С. Тажибаев, О.В. Иккерт, Е.Г. Жумашева // Журн. эксперим. биологии и медицины. – 1993. – № 5. – С. 459-461.
28. Kountouras J. Reactive oxygen metabolites and upper gastrointestinal diseases / J. Kountouras, D . Chatzopoulos, C. Zavos // Hepatogastroenterology. – 2001. – Vol. 48, № 39. – P. 743–751.

Чуян О.М. Вплив електромагнітного випромінювання над високої частоти на показники перекисного окислення ліпідів в умовах стрес-індукованого пошкодження / О.М. Чуян, М.Ю. Раваєва, В.О. Никольська, А. Подаревська, І.О. Білий, Е.Р. Джелдубаєва, Т.В. Заячнікова, Н.А. Древетняк, О.М. Туманянц, І.С. Передкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 223-231.
Електромагнитне випромінювання над високої частоти , яке було використано через 24, 48 і 72 ч після стресу, дозволило істотно понизити інтенсивність перекисного окислення ліпідів, що відбилося в достовірному зниженні концентрації ТБК-АП в тканинах тварин по відношенню до таких показників у тварин, підданих дії гострого стресу. Встановлена специфічна толерантність досліджених тканин до процесів вільнорадикального окислення, що пов'язане з різним рівнем експресії антіоксидантних ферментів і особливостями метаболізму в них.
Ключові слова: вільнорадікальне окислення, ТБК-АП, ульцерогений стресс.

INFLUENCE OF ELECTROMAGNETIC RADIATION OF EXTREMELY HIGH FREQUENCY ON INDEXES OF LIPID PEROXIDATION IN TERMS OF THE STRESS- INDUCED INJURY

Chuyan E.N., Ravaeva M.Yu., Nikol'skaya V.A., Podarevskaya A.S., Belyi I.A., Dzheldubaeva E.R., Zayachnikova T.V., Drevetnyak N.A., Tumanyanc E.N., Peredkova I.V.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: mravaeva@ukr.net

Acute stress, induced by the protracted swimming, resulted in the substantial increase of processes of lipid peroxidation and increase of maintenance of TBK-AP in relative to such in a control group. Application of triple electromagnetic radiation of extremely high frequency (through 24, 48 and 72 hours after stress) allowed substantially to reduce intensity of lipid peroxidation, that was reflected in the reliable decline of concentration of TBK-AP in the whey of blood on 55,5% ($p \leq 0,05$), in a liver homogenate on 24,3 % ($p \leq 0,05$), heart – on 10 % ($p \leq 0,05$) in relative to such indexes for animals, exposed to the action of acute stress. The specific tolerance of investigated tissue to lipid peroxidation was established, that is related to the different level of expression of antioxidant enzymes and features of metabolism in them.
Keywords: lipid peroxidation, ulcerogenic stress, rats.

References

1. Ayrapetyants M.G., Veyn A.M., *Nevrozy v eksperimente i klinike* (Moskva, Nauka, 1992).
2. Chuyan Ye.N., Temur'yants N.A., Chirskiy N.V., Izmeneniye funktsional'noy aktivnosti simpatoadrenalovoy sistemy i pokazateley povedeniya krys pod vliyaniyem elektromagnitnogo izlucheniya millimetrovogo diapazona, *Neurophysiology*, **35 (**2), 118 (2003).
3. Chuyan, Ye. N. Vliyaniye nizkointensivnogo elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokoy chastoty na izmeneniye motornoy asimmetrii krys, *Neurophysiology*, **37** (2), 164 (2005).
4. Chuyan, Ye. N. Dzheldubayeva E. R., *Mekhanizmy antinotsitseptivnogo deystviya nizkointensivnogo millimetrovogo izlucheniya: monografiya*, (Simferopol', 2006).

5. Chuyan Ye. N. Ravayeva M.YU., Podarevskaya A. M., Vliyaniye elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokoy chastoty na stressornyy ul'tserogenez, Materíali VI Mízhnarodnoí naukovoí konferentsíí "Psikhofízíologíchní ta vístseral'ní funktsíí v normí ta patologíí" (Kií v, 2012, s. 226.
6. Sel'ye G., *Ocherki ob adaptatsionnom sindrome* (Moskva, Medgiz, 1960).
7. Vasil'yev YU.V. *Yazvennaya bolezn, Izbrannyye glavy klinicheskoy gastroenterologii pod red. L.B. Lazebnika* (Moskva, Anakharsis, 2005).
8. Sukhanova G.A. , Serebrov V.YU., *Biokhimiya kletki* (Tomsk, Charodey. 2000).
9. Baraboy V.A., Sutkovoy D.A. *Okislitel'no-antioksidantnyy gomeostaz v norme i patologii* (Kiev, Chernobyl'interinform, 1997).
10. Marri R., Grenner D., Meyyes P., Roduell V., *Biokhimiya cheloveka* (Moskva, Nauka, 1993).
11. Porsolt R.D., McArthur R.A., Lenegre A., *Psychotropic screening procedures: In: Methods in Behavioral Pharmacology, Ed. F. van Haaren* (New York, Elsevier, 1993).
12. Uchiyama M. Mihara M., Determination of malonaldehyde precursor in tissues by thiobarbituric acid test , *Analyt. Biochemia*. **86**, 271 (1978).
13. Sutkovoy D.A. Gorban' Ye.N., Osobennosti svobodnoradikal'nykh protsessov v krovi i mozge u pervogo pokoleniya potomstva krys, podvergnutykh vozdeystviyu ioniziruyushchego izlucheniya, *Vestnik gigiyeny i epidemiologii*, **5**(1), 91 (2001).
14. Gostyukhina O. L., Golovina I.V., Vakhtina T.B. Antioksidantnyy kompleks kambaly-kalkana psetta (scophthalmus) maxima maeotica (l., 1758) kak indikator fiziologicheskogo sostoyaniya organizma: tkanevyye osobennosti, *Mors'kiy yekologíchniy zhurnal*, **3,** 15 (2010).
15. Demchuk M.L. Medvedev A. Ye., Promyslov M. SH., Gorkin V. Z., Protsessy perekisnogo okisleniya lipidov i aktivnosti suktsinatdegidrogenazy mozga pri cherepno-mozgovoy travme v eksperimente, *Vopr. med. Khimii*, **2,** 23 (1993).
16. Nilova N. S., Polezhayeva L. N. Sistema perekisnogo okisleniya lipidov golovnogo mozga krys v usloviyakh emotsional'no-bolevogo stressa razlichnoy dlitel'nosti, *Vopr. med. Khimii*, **6,** 28 (1993).
17. McCord J. M. Superoxyde production and human disease, *J. Cell. Biochem*., **34,** 108 (1991).
18. Kamskova Yu.G. Izmeneniye antioksidantnogo statusa i urovnya POL v krovi i pecheni v dinamike 30-sutochnoy gipokineziim, *Byul. eksperim. biologii i meditsiny*, **132** (10), 387 (2001).
19. Akopyan V.P., Sotskiy O.P. Sdvigi v soderzhan ii svobodnykh minokislot v pechenochnoy i serdechnoy tkanyakh v usloviyakh ogranicheniya dvigatel'noy aktivnosti, *Biomeditsinskaya khimiya*, **53** (3), 307 (2007).
20. Livingstone D.R. Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms, *Mar. Pollut. Bull.* **42(**8), 656 (2001).
21. Moore M. N. Molecular and cellular pathology: summary *Mar. Ecol. Prog. Ser*. **91**, 117 (1992).
22. Lebedeva A.YU., Lyusov V.A., Volov N.A., Shchelkunova I. G., Dinamika protsessov perekisnogo okisleniya lipidov u bol'nykh nestabil'noy stenokardiyey pri provedenii MM-terapii, *Millimetr. volny v biologii i meditsine*, **5,** 50 (1995).
23. Martynyuk V.S., Temur'yants N.A. Rol' perekisnogo okisleniya lipidov i tiol-disul'fidnogo obmena v mekhanizmakh antistressornogo deystviya elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokoy chastoty *Millimetrovyye volny v biologii i meditsine*. **5,** 6 (1995).
24. Godlevs'kiy L.S., Kostyushov V.V., Mandríêvs'ka N.M., Otsínka stanu nespetsifíchnoí rezistentností organízmu za tíol-dísul'fídnim spívvídnoshennyam krovi (Odessa, Mayak, 1997).
25. Sokolovskiy V.V., Gall' L.N. Otsenka sostoyaniya tioldisul'fidnoy sistemy zhivykh organizmov – perspektivnoye napravleniye biofizicheskikh issledovaniy, *Tezisy dokladov II s"yezda biofizikov Rossii* (Moskva, Nauka, 1999). S. 844.
26. Man'kovs'ka Í. M., Seredenko Í.M., Nagnibída N. M., Osoblivostí mekhanízmív íntensifíkatsíí perekisnogo okislennya lípídív u tkaninakh shchurív pri gípoksíí ríznogo tipu, Fiziol. zhurn., 39 (4), 25 (1993).
27. Tazhibayev SH. S., Ikkert O.V., Zhumasheva Ye.G., Alimentarnaya modifikatsiya urovney katekholaminov i sostoyaniya sistemy tiolzavisimoy zashchity v mozge v usloviyakh eksperimental'nogo sudorozhnogo sindroma, *Zhurn. eksperim. biologii i meditsiny*, **5,** 459 (1993).
28. Kountouras J., Chatzopoulos D ., Zavos C., Reactive oxygen metabolites and upper gastrointestinal diseases, *Hepatogastroenterology*, **48** (39), 743 (2001).

Поступила в редакцию 02.09.2013 г.

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 232-245.

УДК 612.135:528.811+537-96

АДАПТАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ РЕАКЦИИ МИКРОЦИРКУЛЯТОРНОГО РУСЛА КОЖИ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО ХОЛОДОВОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЭМИ КВЧ

Чуян Е.Н., Трибрат Н.С., Джелдубаева Э.Р., Раваева М.Ю., Заячникова Т.В., Туманянц Е.Н., Древетняк Н.А., Передкова И.С.

Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: delviza@mail.ru

Целью данной работы явилось выявление адаптационно-защитных реакций микрососудов в условиях локального холодового тестирования при воздействии низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты (ЭМИ КВЧ) (длина волны – 7,1 мм, частота излучения – 42,2 ГГц, плотность потока мощности – 0,1 мВт/см). Показано, что при одно- и многократном КВЧ-воздействии отмечается сокращение времени достижения первого вазодилатационного пика и регистрируется увеличивается амплитудные значения эндотелиальных и пульсовых ритмов. Также воздействие ЭМИ КВЧ вызывает снижение как показателя микроциркуляции при первоначальной вазоконстрикции, так и амплитуды нейрогенных ритмов, что свидетельствует об уменьшении влияния симпатических адренергических вазомоторов в период локального холодового тестирования.
***Ключевые слова*:** низкоинтенсивное электромагнитное излучение крайне высокой частоты, холодовое тестирование, показателя микроциркуляции, адаптационно-защитные реакции микрососудов.

ВВЕДЕНИЕ

Холодовая проба – это один из распространенных тестов, используемых для функциональной оценки микрососудистого русла [1]. Существуют две разновидности проведения пробы: охлаждение большой площади поверхности кожи и локальное холодовое тестирование. В первом случае массивное охлаждение используется для оценки функции симпатической нервной системы, обильно иннервирующей микрососудисое русло кожи человека. Второй вариант исследования – локальное холодовое охлаждение, обусловленное клиническими потребностями, позволяет исследовать в большей степени адаптационно-защитные реакции микрососудистого русла кожи.

Вместе с тем, известно, что электромагнитное излучение крайне высокой частоты (ЭМИ КВЧ) применяется для коррекции заболеваний, в патогенезе которых отмечаются расстройства микроциркуляции [2, 3]. Весьма эффективна КВЧ-терапия для коррекции микроциркуляторных расстройств, сопровождающихся изменениями симпатотонуса [4, 5], модельным экспериментом которого является массивное охлаждение дистальных отделов конечностей. Вместе с тем, адаптационные реакции микрососудов в условиях холодового воздействия при действии ЭМИ КВЧ не исследованы.

Таким образом, целью настоящей работы явилось выявление адаптационно-защитных реакций микрососудов в условиях локального холодового тестирования при воздействии ЭМИ КВЧ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании принимали участие 30 студентов-волонтеров женского пола в возрасте 20-25 лет, которые дали добровольное согласие на участие в исследовании. Отбор проводился на основании обследования врачем-терапевтом Центра коррекции функционального состояния человека при Таврическом национальном университете имени В.И. Вернадского.

Холодовое тестирование проводили с помощью блока «ЛАКК-ТЕСТ», имеющего холодовой пробник. Испытуемые предварительно находились в течение 15 минут в спокойном состоянии, адаптируясь к температурному фону 21^0С. Локальное холодовое тестирование проводили на области вентральной поверхности указательного пальца правой руки, размещая при этом холодовой пробник на дистальной фаланге пальца. Выбор именно этой зоны для проведения холодовой пробы обусловлена наличием артериоло-венулярных анастомозов, в связи с чем, эта область используется для оценки нейрососудистой функции у больных с диабетом [6], болезнью Рейно [7], эритромелалгией [8], лепрой [6]), при нарушениях иннервации конечностей и после трансплантации [9, 10]. Начальная температура пробника составляла 32^0С. Охлаждение проводили со скоростью 4^0С в минуту до достижения температуры пробника 5^0С.

Исследование показателей микроциркуляции оценивали с помощью лазерного анализатора микроциркуляции «ЛАКК-02» (НПП «Лазма», Россия), размещая оптический волновод непосредственно в области охлаждения. Локальное холодовое тестирование проводили по следующей схеме: регистрация исходного уровня перфузии при температуре 32^0С в течение 1-й минуты→ регистрация перфузии в течение охлаждения до температуры 5^0С→ регистрация показателя микроциркуляции в течение 5-ти минут при температуре пробника 5^0С.

В основе ЛДФ лежит использование эффекта Допплера, который заключается в изменении длины волны, отраженной от движущихся частиц, в данном случае от эритроцитов, движущихся в микрососудах поверхностного слоя кожи, глубиной около 1 мм [11]. Этот слой зондирования может содержать в зависимости от типа ткани все звенья гемомикроциркуляторного русла [10].

Зависимость сигнала от состояния микроциркуляции можно описать следующим образом:

$$\mathbf{ПМ=Nэр*Vср,} \quad (1)$$

где **ПМ** – показатель микроциркуляции, **Nэр** – концентрация эритроцитов, **Vср** – средняя скорость движения эритроцитов в зондируемом объеме.

По результатам локального холодового тестирования оценивали следующие показатели:

1. степень снижения показателя микроциркуляции (ПМ) при первоначальной вазоконстрикции (□ПМх) в %,

2. время Тх (с) от начала охлаждения до начала первого вазодилатационного подъема.

Кроме того, в период собственно охлаждения оценивали спектральный анализ осцилляций тканевого кровотока, соответствующих активным и пассивным факторам регуляции микрогемодинамики. Спектральный анализ получали в результате вейвлет-преобразования зарегистрированного ПМ в период охлаждения, определяя нормированные по среднему квадратичному отклонению - σ амплитуды колебаний кровотока разных частотных диапазонов, соответствующие различным механизмам управления микрососудистого тонуса: эндотелиальные, синхронизированные с периодическим рилизингом эндотелием оксида азота (NO) [12], нейрогенные, обусловленные активностью симпатических адренергических вазомоторов [13], миогенные, характеризующие активность миоцитов прекапиллярного звена [14], а также дыхательные, отражающие кровенаполнение венулярного отдела [15] и пульсовые, характеризующие приток крови в микрососудистое русло [1].

Величины нормированных амплитуд рассчитывали по формуле:

$$A_{норм}=A/3\sigma\ , \qquad (2)$$

где А – амплитуда колебаний в любом диапазоне от 0,02 – 2 Гц (Крупаткин, 2005), σ – среднее квадратичное отклонение.

Воздействие низкоинтенсивным ЭМИ КВЧ осуществляли ежедневно в течение 10-ти суток с помощью 6-тиканального аппарата «РАМЕД. ЭКСПЕРТ-04» (производство научно-исследовательской лаборатории «Рамед», г. Днепропетровск; регистрационное свидетельство МЗ №783/99 от 14.07.99, выданное КНМТ МОЗ Украины о праве на применение в медицинской практике в Украине). Технические характеристики генератора: длина волны – 7,1 мм, частота излучения – 42,2 ГГц, плотность потока мощности – 0,1 мВт/см^2. Воздействие осуществлялось в течение 30-ти минут на области симметричных биологически активных точек Е-36, МС-6 и GI-4. Выбор этих точек обусловлен их общеукрепляющим, стимулирующим и рефлексогенным действием на организм испытуемых [16]. Во время исследования испытуемые находились в положении сидя в удобном кресле. Кисти и предплечья верхних конечностей размещались на валике, что обеспечивало их дополнительную фиксацию и расслабленное состояние рук.

Холодовую пробу проводили до воздействия низкоинтенсивным ЭМИ КВЧ (контроль), а также после первого и десятого сеансов КВЧ-воздействия.

Исследование проводилось в утреннее время суток с 9.00 до 12.00 часов. За 2 часа до исследования было запрещено принимать пищу, кофе, чай и табак, а также препараты, влияющие на сосудистый тонус. Информированное согласие на проведение исследования было получено у всех участников.

Статистическая обработка экспериментальных данных производилась с помощью компьютерных программ (Microsoft Excell, Statistica 8.0). При статистической обработке данных использовали описательную статистику и непараметрические методы статистического анализа (критерий Вилкоксона) [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты настоящего исследования, показатель Тх, характеризующий время от начала охлаждения до начала подъема уровня перфузии, составил у испытуемых в контроле 315 с (рис. 1; табл. 1). Показатель □ПМх, характеризующий снижение уровня перфузии в ответ на холодовое воздействие составил 43,34%. Известно, что при холодовом воздействии снижающаяся температура кожи инициирует терморегуляторный рефлекс для сохранения тепла. Этот рефлекс опосредуется повышением норадренергического вазоконстрикторного тонуса, приводящего к повышению артериолярной констрикции и, соответственно, снижению потока крови. Результаты спектрального анализа, полученные до воздействия низкоинтенсивным ЭМИ КВЧ, свидетельствуют о преобладании переходных эндотелиально-нейрогенных ритмов, подтверждающих большую роль дилатации иннервируемых мышечно-содержащих сосудов в ходе холодовой вазодилатации. Амплитудны пульсовых и дыхательных ритмов отличались низкими значениями, что свидетельствует о значительном гипертонусе приносящих микрососудов при локальном холодовом воздействии.

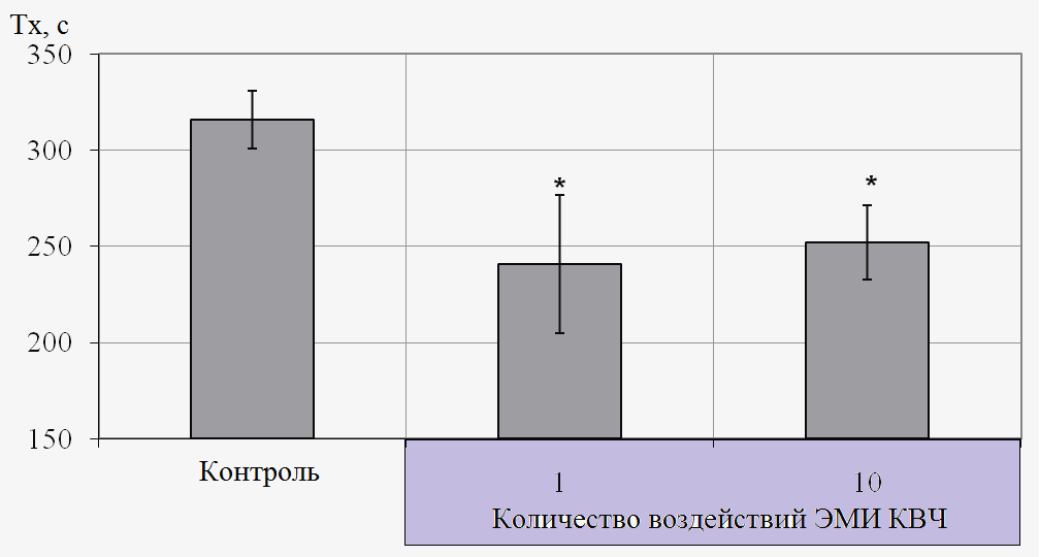


Рис. 1. Динамика показателя (Тх), характеризующего время до наступления первого вазодилатационного пика в период охлаждения, зарегистрированного до (контроль), а также после первого и десятого сеансов КВЧ-воздействия.

После однократного КВЧ-воздействия временной показатель Тх уменьшился на 23,83% ($p \leq 0,05$) относительно контроля, достигая значения 240 с (см. рис. 1). Десятикратное воздействие ЭМИ КВЧ привело к сокращению времени достижения первого вазодилатационного пика на 20,24% ($p \leq 0,05$) относительно контроля, достигая значения 252 с. Таким образом, время, затраченное на инициацию холодовой вазодилатации, под влиянием низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ сократилось.

Таблица 1.
Показатели микроциркуляции, зарегистрированные при проведении холодовой пробы до, а также после одно- и многократного воздействия ЭМИ КВЧ

Показатели	Фон (контроль) (n=30)	Однократное ЭМИ КВЧ (n=30)	10-кратное ЭМИ КВЧ (n=30)
ΔПМ, %	43,34 ±2,68	46,41±6,89	51,41±1,93 (p≤0,05)
Тх, с	315±14,99	240±35,78 (p≤0,05)	252±19,41 (p≤0,05)
Аэ	9,53±0,63	14,20±1,04 (p≤0,05)	12,68±0,79 (p≤0,05)
Ан	8,99±0,75	9,95±1,24	14,07±0,99 (p≤0,05)
Ап	3,42±0,40	5,57±0,62 (p≤0,05)	5,39±0,61 (p≤0,05)

Примечание: достоверность значений по критерию Вилкоксона.

Рассматривая природу холодовой вазодилатации некоторые авторы связывают еес активностью артерио-венозных анастомозов [18], аксон-рефлексом [19], высвобождением дилатирующих субстанций, локальным параличом гладких мышц сосудистой стенки [20] или утратой способности кровеносных сосудов отвечать на норадреналин при низкой температуре [21]. Другие авторы полагают, что центральные механизмы могут быть вовлечены в появление холодиндуцированной вазодилатации в коже [22]. Известно, что модифицировать расширение сосудов может активация симпатической нервной системы [23]. Результаты недавних экспериментальных исследований указывают на то, что феномен холодовой вазодилатации обусловлен выделением гуморальных вазодилататоров в числе которых оксид азота (NO). Это предположение подтверждено экспериментальными данными с предварительным использованием ингибитора NO – L-NAME при проведении холодовой пробы [24]. Таким образом, сокращение времени достижения холодовой вазодилатации, отмеченное после одно- и многократного воздействия низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ, вероятно, свидетельствует об увеличении реактивности микрососудов, обусловленной увеличением рилизинга эндотелия NO в ответ на холодовой тест.

Это предположение подтверждается спектральным анализом ЛДФ-граммы, полученной в результате регистрации уровня ПМ при проведении холодовой пробы после одно- и многократного КВЧ-воздействия. Так, уже после первого КВЧ-воздействия отмечалось увеличение амплитуды эндотелиальных ритмов на 49,06% (p≤0,05), а после многократного на 33,11% (p≤0,05) относительно контрольных данных этого показателя, зарегистрированных до КВЧ-воздействия (рис. 2). Поскольку медленные колебания вблизи 0,01 Гц обусловлены выделением

эндотелием сосудов NO [24], следовательно, увеличение амплитуды эндотелиальных ритмов в холодовой пробе после КВЧ-воздействия свидетельствует об увеличении продукции микрососудистым эндотелием NO.

Об увеличении реакции вазодилатации в ответ на холодовое воздействие свидетельствуют и амплитудные значения пульсовых ритмов, увеличение которых превзошло исходные данные после первого КВЧ-воздействия на 57,37% ($p \leq 0,05$), а после 10 сеанса – на 62,56% ($p \leq 0,05$) относительно контроля (рис. 2; табл. 1).

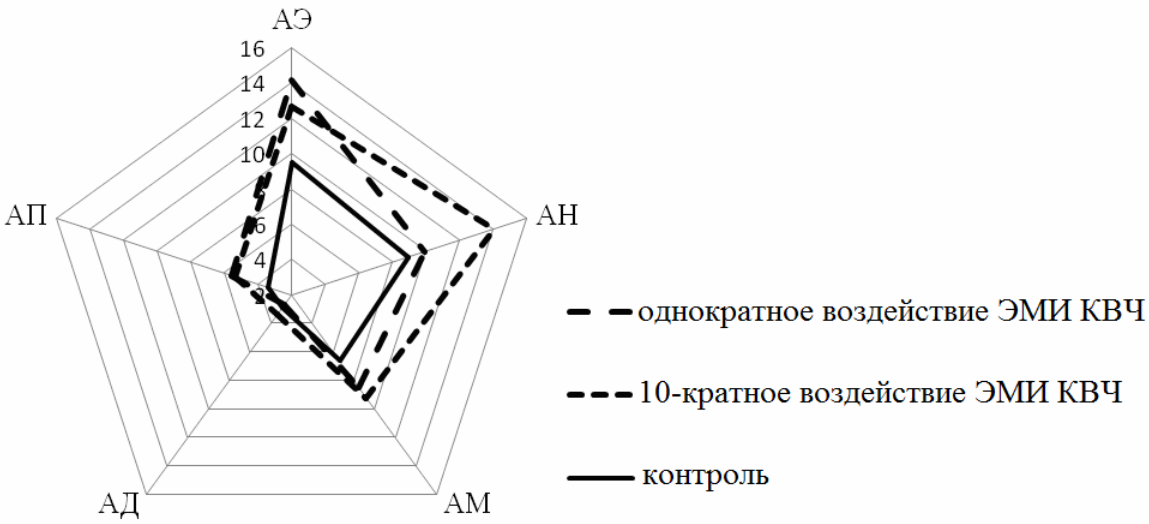


Рис. 2 Спектральный анализ осцилляций тканевого кровотока, полученный при локальном холодовом охлаждении, зарегистрированный до (контроль), а также после первого и десятого экспериментального воздействия ЭМИ КВЧ.

Примечание: АЭ — амплитуда эндотелиальных ритмов, АН - амплитуда нейрогенных ритмов, АМ амплитуда миогенных ритмов, АД - амплитуда дыхательных ритмов, АП - амплитуда пульсовых ритмов

Амплитуда пульсовой волны является параметром, который изменяется в зависимости от состояния тонуса резистивных сосудов. Очевидно, что при снижении сосудистого тонуса, увеличивается объем притока артериальной крови в микроциркуляторное русло, модулированной пульсовой волной [1]. Поэтому увеличение амплитуды пульсовой волны при проведении холодовой пробы после КВЧ-воздействия дополнительно свидетельствует об увеличении холодовой вазодилатации.

Таким образом, при одно- и многократном КВЧ-воздействии происходит увеличение амплитуды эндотелиальных и пульсовых ритмов, а также сокращение времени достижения первого вазодилатационного пика, что свидетельствует в пользу увеличения адаптационных резервов микрососудов кожи в условиях холодового воздействия посредством высвобождения NO микрососудистым эндотелием с дальнейшей релаксацией микрососудов..

Полученные результаты согласуются с нашими более ранними исследованиями, в которых было показано увеличение базального и стимулированного рилизинга NO при действии ЭМИ КВЧ [25], но и дополняют их. В частности, в настоящем исследовании отмечается увеличение амплитуд эндотелиальных ритмов, синхронизированных с рилизингом NO, при локальном холодовом воздействии. Известно, что умеренная гипоксия может стимулировать эндотелий к высвобождению NO [26]. Таким образом, стимулируемая холодом вазоконстрикция может стать причиной ишемии и снижения парциального напряжения кислорода, что, вероятно, и обусловило, повышение функциональной активности эндотелия с последующей выработкой вазодилататоров. Однако увеличение амплитудных значений эндотелиальных ритмов после КВЧ-воздействия, возможно связано и с вовлечением дополнительных механизмов, стимулирующих микрососудистый эндотелий к увеличению его функциональной активности. Это может быть обусловлено следующими причинами. Так, литературные источники свидетельствуют о том, что низкоинтенсивное ЭМИ КВЧ может способствовать увеличению активности eNOS - фермента, катализирующего превращение L-аргинина NO в физиологических концентрациях за счет увеличения внутриклеточной концентрации ионов кальция [27, 28].

Вместе с тем, известно, что под влиянием ЭМИ КВЧ (42,253 ГГц, плотность потока мощности от 100 мкВт/см^2 до 50 мВт/см^2) [29] происходит дегрануляция тучных клеток кожи с выделением биологически активных веществ, в числе которых гистамин и серотонин. Показано, например, что уровень гистамина в зоне дегрануляции тучных клеток под действием КВЧ-излучения увеличивается в 30 раз [30], что вызывает, в свою очередь, пролонгированное расширение капилляров. Кроме того, в настоящее время известно, что гистамин стимулирует 90 kda тирозин-фосфорилированный eNOS-связанный протеин, который оказывает положительное влияние на активность эндотелиальной NO-синтазы [31], что также приводит к стимулированию продукции NO. Наряду с этим, серотонин, увеличение содержания которого также показано при КВЧ-воздействии [32], стимулирует эндотелий-зависимую вазодилатацию. Следовательно, согласно литературным и нашим данным, воздействие ЭМИ КВЧ-диапазона, возможно, является естественным физиологическим регулятором активности эндогенного NO в физиологических системах организма и/или увеличения его продукции в клетках вследствие активации NO-синтазы.

Таким образом, результаты, полученные в настоящем исследовании, позволяют оценить действие низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ на возможность увеличения адаптационно-защитных реакций микрососудов, опосредуемых NO, при холодовом воздействии.

После однократного КВЧ-воздействия показатель ПМх имел тенденцию к увеличению и составил 46,41%, не достигая при этом статистически значимых изменений. Вместе с тем, при многократном КВЧ-воздействии отмечалось увеличение показателя ПМх на 20,60% ($p \leq 0,02$) относительно контроля и составил 51,41 % (рис. 3). Таким образом, многократное КВЧ-воздействие способствовало изменению уровня перфузии при локальном холодовом воздействии. Известно, что

прилокальном холодовом тестировании возможно исследование симпатического рефлекторного ответа, так и изучения локальных резервов температурной регуляции микроциркуляции [1].

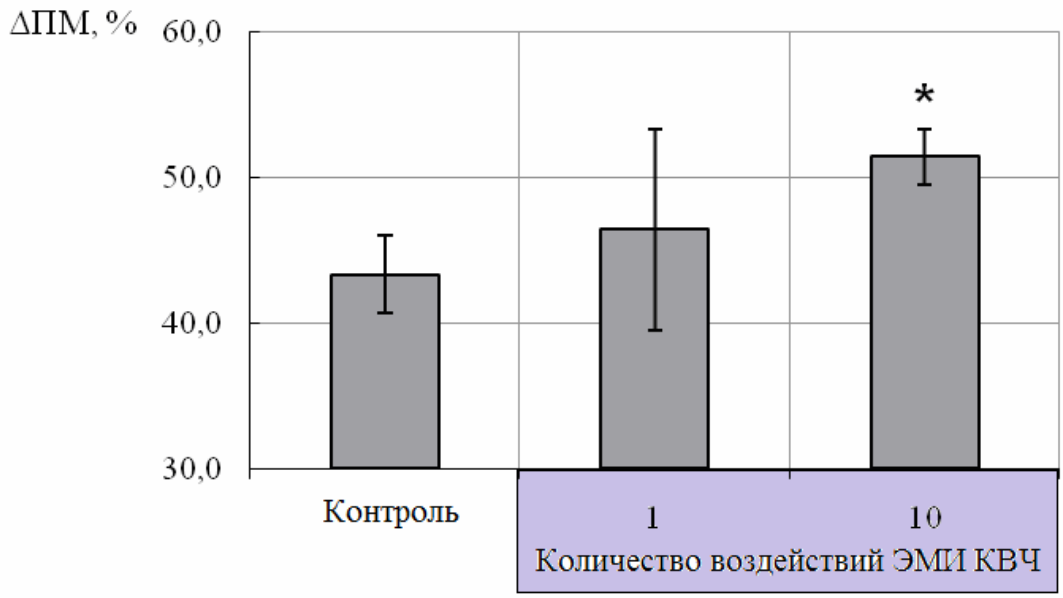


Рис. 3. Динамика показателя, характеризующего степень изменения уровня перфузии во время холодовой пробы, зарегистрированная до, а также после 1- и 10-тикратного сеансов КВЧ-воздействия.

Выраженность реакции снижения уровня перфузии в ответ на холодовое воздействие определяется состоянием симпатических адренергических вазомоторов. В настоящем исследовании оценивалась тоническая активность симпатических адренергических вазомоторов (в основном темрорегуляторных) по амплитудным значениям нейрогенных ритмов в период собственно охлаждения. Так, после 10-го сеанса КВЧ-воздействия в период проведения холодовой пробы отмечалось увеличение амплитуды нейрогенного компонента на 56,51% ($p \leq 0,05$) (см. рис. 2) относительно исходных значений, что свидетельствует о снижении прессорных влияний симпатических адренергических влияний на сосудистую стенку, а, соответственно, и о снижении ее жесткости. Вероятно, это обстоятельство и обусловило статистически значимое изменение уровня □ПМх после 10-го сеанса КВЧ-воздействия за счет снижения исходного симпатотонуса.

Полученные данные согласуются как с нашими предыдущими исследованиями в которых было показано снижение активности со стороны симпатических адренергических вазомоторов при курсовом воздействии низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ [25], так и с литературными данными, согласно которым, в основе биологического действия ЭМИ КВЧ лежит активация нервных волокон кожи,

обладающих тонической активностью. Многие исследователи делают вывод о том, что интенсивности ЭМИ КВЧ, используемые в терапии, достаточны для активации рецепторов (механо-, термо- и болевых рецепторов) и других нервных окончаний, расположенных в коже [33]. В результате модуляции их импульсной активности изменяется структура восходящего импульсного потока, что может быть причиной рефлекторного изменения тонуса кровеносных сосудов [34]. Согласно литературным данным, применение КВЧ-терапии у больных гипертонической болезнью оказывало корригирующее влияние на обмен катехоламинов, отмечалось достоверное снижение в крови концентраций норадреналина на фоне значительного увеличения его экскреции с мочой [1]. Таким образом, нейрогенный компонент также вовлекается в реализацию биологического действия ЭМИ КВЧ, однако его вовлеченность отмечается при прологнированном действии низкоинтенсивного фактора.

Вероятно, с указанными факторами связано изменение уровня □ПМх и амплитудных значений нейрогенного диапазона в холодовом локальном тесте при действии ЭМИ КВЧ.

Таким образом, полученные результаты не только согласуются с нашими более ранними исследованиями и литературными источниками, но и значительно дополняют их, поскольку раскрывают механизмы увеличения адаптационно-защитных реакций микрососудов в локальном холодовом тестировании при воздействии низкоинтенсивного ЭМИ КВЧ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Низкоинтенсивное ЭМИ КВЧ приводит к изменению показателей, характеризующих адаптационно-защитные реакции микрососудов кожи: сокращению времени достижения первого вазодилатационного пика максимально на 23,83% ($p \leq 0,05$), увеличению амплитудных значений эндотелиальных и пульсовых ритмов на 49,06% ($p \leq 0,05$) и 57,37 % ($p \leq 0,05$) соответственно.
2. Воздействие ЭМИ КВЧ приводит к снижению показателя ΔПМх на 20,60% ($p \leq 0,05$), а также амплитуды нейрогенных ритмов на 56,51% ($p \leq 0,05$), что свидетельствует об уменьшении влияния симпатических адренергических вазомоторов в период локального холодового тестирования.

Список литературы

1. Крупаткин А.И.. Лазерная допплеровская флоуметрия микроциркуляции крови / А.И. Крупаткин, В.В. Сидоров. – М.: Медицина, 2005 – 254 с.
2. Субботина Т.И. Экспериментально-теоретическое исследование КВЧ-облучения открытой печени прооперированных крыс и поиск новых возможностей высокочастотной терапии / Субботина Т.И., Яшин А.А. // Вестн. нов. мед. техн. – 1998. – Т. V, №1. – С.122-126.
3. Гемореология и электромагнитное облучение КВЧ-диапазона / В. Ф. Киричук, Л. И. Малинова, А. П. Креницкий, А. В. Майбородин, В. Д. Тупикин / Под ред. В. Ф. Киричука.- Изд-во СГМУ.- Саратов, 2003.- 190 с.

4. Чуян Е.Н. Нейроімуноендокринні механізми адаптації до дії низько інтенсивного електромагнітного випромінювання надто високої частоти // Автореф. дис… докт. біол. наук. – Київ, 2004. – 40 с
5. Некоторые механизмы влияния миллиметрового излучения на патогенез нестабильной стенокардии / Люсов В.А., Волов Н.А., Лебедева А.Ю. и др. // Сб. докл. 10го Российского симпозиума с международным участием «Миллиметровые волны в биологии и медицине». – М.: ИРЭ РАН, 1995. – С. 2627.
6. Abbot N.C. Vasomotor reflexes in the fingertip skin of patients with type 1 diabetes mellitus and leprosy / N.C. Abbot, J.S. Beck, S.B. Wilson, F. Khan // Clin.Auton. Res. – 1993. – Vol. 3(3). – P. 189-193.
7. Littleford R.C. Impaired skin vasomotor reflexes in patients with erythromelalgia/ Littleford R.C., Khan F., Belch J.J. // Clin Sci (Lond). – 1999. – Vol. 96(5). – P:507-512.
8. Wollersheim H. Laser Doppler evaluation of skin vasomotor reflexes during sympathetic stimulation in normals and in patients with primary Raynaud's phenomenon. / Wollersheim H, Droste H, Reyenga J, Thien T.// Int. J. Microcirc. Clin. Exp. – 1991. – Vol. 10(1). – P. 33-42.
9. Крупаткин, А.И. Клиническая нейроангиофизиология конечностей (периваскулярная иннервация и нервная трофика) [Текст] / А.И. Крупаткин. – М. : Научный мир, 2003. – 328 с.
10. Крупаткин, А.И. Функциональная оценка периваскулярной иннервации конечностей с помощью лазерной допплеровской флоуметрии [Текст] : пособие для врачей / А.И. Крупаткин, В.В. Сидоров, М.В. Меркулов и др. – М., 2004.– 26 с.
11. Fagrell B. Problems using laser Doppler on the skin in clinical practice, Laser Doppler / B. Fagrell // London : Med. Academic Publishers, 1994. – P. 127–134.
12. Regulation of human cutaneous circulation evaluated by laser Doppler flowmetry, iontophoresis, and spectral analysis: importance of nitric oxide and prostangladines / P. Kvandal, A. Stefanovska, M. Veber [et al.] // Microvascular Research. – 2003. – Vol. 65. – P. 160–171.
13. Synergetic interpretation of patterned vasomotor activity in microvascular perfusion: descrete effects of myogenic and neurogenic vasoconstriction as well as arterial and venous pressure fluctuations / H. Schmid-Schonbein, S. Ziege, R. Grebe [et al.] // Int. J. Microcir. – 1997. – №17. – P. 346–359.
14. Stefanovska A. Physics of the human cardiovascular system. / A. Stefanovska, M. Bracic // Contemporary Physics. – 1999. –Vol. 40, №1. – P.31–35.
15. Bollinger A. Andreas Grüntzig's balloon catheter for angioplasty of peripheral arteries (PTA) is 25 years old. / Bollinger A, Schlumpf M. // Vasa. – 1999. – Vol. 28(1). – P. :58-64.
16. Опыт использования миллиметровых волн нетепловой интенсивности в комплексном лечении больных с закрытой черепно-мозговой травмой с использованием методики многозональной КВЧ-терапии / Е.Л. Мачерет, Б.Н. Филялка, А.О. Коркушко [и др.] // Миллиметровые волны в биологии и медицине : сб. докл. 10 Российского симпозиума с междунар. участием. – М., 1995. – С. 58–59.
17. Гланц С. Медико-биологическая статистика. Пер. с англ./ Гланц С. – М. Практика, 1999. – 459 с.
18. Fox R.H. Cold-induced vasodilatation in various areas of the body surface of man. / R.H. Fox, H.T. Wyatt // J. Physiol. – 1962. – Vol. 162. – P. :289-297.
19. Lewis T. Remarks on early signs of cardiac failure of the congestive type / T. Lewis // Br. Med. J. – 1930. – Vol. 1(3618). – P. :849-852.
20. Vanggaard L. Physiological reactions to wet-cold.// Aviat Space Environ Med. – 1975. – Vol. 46(1). – P. 33-36.
21. Keatinge W.R. Hypothermia during saturation diving in the North Sea / Br. Med. J. – 1980. –Vol. 280(6210). – P. 291.
22. Kunimoto M. p-Chloromercuribenzoate-induced dissociation of cytoskeletal proteins in red blood cells of rats / Biochim. Biophys. Acta. – 1987. – Vol. 905(2). – Vol. 257-267.
23. Sympathetic stimulation induced by hand cooling alters cold-induced vasodilatation in humans / Sendowski I., Savourey G., Launay J.C., Besnard Y., Cottet-Emard J.M., Pequignot J.M., Bittel J. // Eur. J. Appl .Physiol. – 2000. – Vol. 81(4). – P. 303-309.
24. Звездин, М.С. Реактивность сосудов кожи при дистантном тепловом воздействии [Текст] / М.С. Звездин, В.В. Ачкасова // Регионарное кровообращение и микроциркуляция. - 2006. - Том6, N4. - С. 107-110.

25. Механизмы действия низкоинтенсивного миллиметрового излучения на тканевую микрогемодинамику / Чуян Е. Н., Трибрат Н. С., Ананченко М. Н., Раваева М. Ю. – Симферополь : Информ.-изд. отдел ТНУ им. В. И. Вернадского, 2011. – 324 с.
26. Роль свободного и депонированного оксида азота в адаптации к гипоксии сердечно-сосудистой системы // Е.Б. Манухина, С.Ю. Машина, М.А. Власова [и др.] // Регионарное кровообращение и микроциркуляция. – 2004. – Т.3. –С.4–11.
27. Massion P.B. Nitric oxide and cardiac function: ten years after, and continuing / P.B. Massion, O. Feron, C. Dessy // Circ. Res. – 2003. – V. 93. – P. 388–398.
28. Гапеев А.Б. Действие непрерывного и модулированного ЭМИ КВЧ на клетки животных. Обзор Часть I. Особенности и основные гипотезы о механизмах биологического действия ЭМИ КВЧ / А.Б. Гапеев, Н.К. Чемерис // Вестник новых медицинских технологий. – 1999. – Т. 6, № 1.– С. 15–22.
29. Попов В.И. Дегрануляция тучных клеток кожи под действием низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты / В.И. Попов, В.В. Рогачевский, А.Б. Гапеев // Биофизика. – 2001. – Т. 46. В. – 6. – С. 1096–1102.
30. Родштат И.В. Новые физиологические подходы к оценке КВЧвоздействия на биологические объекты // Биомедицинская радиоэлектроника. – 1998. № 3. – С. 1116.
31. Дослідження ролі ендотелійзалежних факторів у реалізації кардіогенних рефлексів за нормальних і патологічних умов / О. О. Мойбенко, В. Б. Павлюченко, В. В. Даценко, М. Я. Юзьків, В. І. Азаров // Фізіол. журн . - 2000. - 46, № 2. - С. 19-32.
32. Чуян Е.Н. Роль опиоидных пептидов в изменении концентрации цитокинов в плазме крови крыс при действии низкоинтенсивного электромагнитного излучения крайне высокой частоты / Е.Н. Чуян , М.М. Махонина // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2006. – Т. 19 (58). – № 2. – С. 131136.
33. Лебедева Н.Н. Электромагнитная рецепция и индивидуальные особенности человека / Н.Н. Лебедева, Т.И. Котровская // Миллиметровые волны в медицине и биологии. – 1996. – № 7. – С. 14–20.
34. Чаяло П.П. Биохимическое обоснование применения микроволновой резонансной терапии при гастродуоденальной патологии / П.П. Чаяло, Б.П. Грубник, В.А. Куценок// Фізика живого. – 2002. – Т. 10, N2. – С.113118.

Чуян О.М. Адаптаційно-захисні реакції мікроциркуляторного русла шкіри в умовах локального холодового тестування при дії низькоінтенсивного ЕМВ НВЧ / О.М. Чуян, Н.С. Трибрат, Е.Р. Джелдубаєва, М.Ю. Раваєва, Т.В. Заячнікова, О.М. Туманянц, Н.А. Древетняк, І.С. Передкова // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 232-245.

Метою даної роботи стало виявлення адаптаційно-захисних реакцій мікросудин в умовах локального холодового тестування під впливом низькоінтенсивного електромагнітного випромінювання надто високої частоти (ЕМВ НВЧ) (довжина хвилі - 7,1 мм , частота випромінювання - 42,2 ГГц). Показано, що при одно- та багаторазовому НВЧ- впливу відзначається скорочення часу досягнення першого вазоділатаційного піку та реєструється збільшення амплітуд ендотеліальних і пульсових ритмів. Також вплив ЕМВ НВЧ викликає зниження як показника мікроциркуляції при первісній вазоконстрикції, так і амплітуди нейрогенних ритмів, що свідчить про зменшення впливу симпатичних адренергічних вазомоторов у період локального холодового тестування.

Ключові слова: низкоинтенсивное електромагнітне випромінювання надвисокої частоти, холодове тестування, показники мікроциркуляції, адаптаційно-захисні реакції мікросудин.

ADAPTIVE-POTECTIVE REACTIONS OF THE MICROVASCULAR VESSELS OF SKIN IN CONDITIONS OF LOCAL COLD TEST UNDER THE INFLUENCE OF LOW INTENSITY EMR EHF

Chuan E.N., Tribrat N.S., Dzheldybaeva E.R., Ravaeva M.Yu., Zayachnikova T.V., Tumanyants E.N., Drevetnyak N., Peredkova I.S.

Taurida V.I. Vernadsky National University, Simferopol, Ukraine
E-mail: delviza@mail.ru

This research is dedicated to the identification of adaptive-protective reactions of microvessels in the conditions of local cold testing with single and multiple exposures of low-intensity electromagnetic radiation of extremely high frequency (EHF EMR) (wave length – 7,1 mm, frequency radiation – 42,2 GHz, the power flux density - 0,1 mW / cm). According to the results of local tests the degree of reduction of microcirculation index (IM) at the initial vasoconstriction (ΔПМx, %) and time Tx (s) from the start of cooling to the start of the first vasodilatory lifting were evaluated. In addition, during the actual cooling we evaluated spectral analysis of oscillations of tissue blood flow corresponding to the active and passive factors of regulating of microhemodynamics.

The results of the investigation showed that at the single-and multiple low-intensity EHF EMR leads to changes of the indexes, which characterize the adaptive-protective reactions of skin microvessels: reduce the time required to reach the first vasodilatory peak maximum on 23.83 % ($p \leq 0,05$), an increase of the amplitude values of endothelial and pulse rhythms on 49.06 % ($p \leq 0,05$) and 57.37 % ($p \leq 0,05$), respectively. These changes allow to estimate the effects of low-intensity EHF EMR on the possibility of increasing adaptive- protective reactions of microvessels mediated by NO, during cold exposure.

In the present investigation we also evaluated the tonic activity of the sympathetic adrenergic vasomotors (mostly temroregulator's) on the amplitude values of neurogenic rhythms during the own cooling. So, after the 10th EHF -influence during the cold test it was showed an increase of the amplitude of the neurogenic component on 56.51 % ($p \leq 0,05$) above baseline, that indicating about decrease in the pressor effects of sympathetic adrenergic effects on the vascular wall, and, respectively, and about reduction of its stiffness. Perhaps this circumstance led to the statistically significant change of the level ΔПМx after the 10th EHF -influence by reducing of the initial simpatotonus.

Thus, this investigation reveals the mechanism of increasing adaptive-protective reactions of microvessels in the local cold testing under the influence of low-intensity EHF EMR

Keywords: low-intensity electromagnetic radiation of extremely high frequency, cold testing, indexes of microcirculation, adaptive- protective reactions of microvessels.

References

1. Krupatkin A.I., Sidorov V.V. L*azernaya dopplerovskaya floumetriya mikrotsirkulyatsii krovi* (Moskva, Meditsina, 2005)
2. Subbotina T.I., Yashin A.A. Eksperimental'no-teoreticheskoye issledovaniye KVCH-oblucheniya otkrytoy pecheni prooperirovannykh krys i poisk novykh vozmozhnostey vysokochastotnoy terapii , *Vestn. nov. med.* Tekhn., **5** (1), 122-126 (1998).

3. Kirichuk V.F., Malinova L.I., Krenitskiy A.P., Mayborodin A.V., Tupikin V.D. *Gemoreologiya i elektromagnitnoye oblucheniye KVCH-diapazona* (Saratov, Izd-vo SGMU, 2003).
4. Chuyan E.N. N*eyroímunoyendokrinní mekhanízmi adaptatsií□ do dií□ niz'ko íntensivnogo yelektromagnítnogo vipromínyuvannya nadto visokí□ chastoti* (Kiív, 2004)
5. Lyusov V.A., Volov N.A., Lebedeva A.Yu. Nekotoryye mekhanizmy vliyaniya millimetrovogo izlucheniya na patogenez nestabil'noy stenokardii, *Sb. dokl. 10go Rossiyskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiyem «Millimetrovyye volny v biologii i meditsine»* (Moskva, IRE RAN, 1995).
6. Abbot N.C., Beck J.S. , Wilson S.B. , Khan F. Vasomotor reflexes in the fingertip skin of patients with type 1 diabetes mellitus and leprosy, *Clin.Auton. Res.*, **3** (3), 189-193 (1993).
7. Littleford R.C., Khan F., Belch J.J. Impaired skin vasomotor reflexes in patients with erythromelalgia, *Clin Sci (Lond).*, **96** (5), 507-512 (1999).
8. Wollersheim H., Droste H., Reyenga J., Thien T. Laser Doppler evaluation of skin vasomotor reflexes during sympathetic stimulation in normals and in patients with primary Raynaud's phenomenon., *Int. J. Microcirc. Clin. Exp*., **10** (1), 33-42 (1991).
9. Krupatkin A.I. *Klinicheskaya neyroangiofiziologiya konechnostey (perivaskulyarnaya innervatsiya i nervnaya trofika)* (Moskva, Nauchnyy mir, 2003).
10. Krupatkin A.I., Sidorov V.V., Merkulov M.V. *Funktsional'naya otsenka perivaskulyarnoy innervatsii konechnostey s pomoshch'yu lazernoy dopplerovskoy floumetrii, rupatkin*, (Moskva, Nauchnyy mir, 2004).
11. Fagrell B. *Problems using laser Doppler on the skin in clinical practice* (London, Med. Academic Publishers, 1994).
12. Kvandal P. , Stefanovska A. ,Veber M. Regulation of human cutaneous circulation evaluated by laser Doppler flowmetry, iontophoresis, and spectral analysis: importance of nitric oxide and prostangladines, *Microvascular Research*, **65**, 160-171 (2003).
13. Schmid-Schonbein H. , Ziege S., Grebe R. Synergetic interpretation of patterned vasomotor activity in microvascular perfusion: descrete effects of myogenic and neurogenic vasoconstriction as well as arterial and venous pressure fluctuations , *Int. J. Microcir.*, **17**, 346-359 (1997).
14. Stefanovska A. , Bracic M.S. Physics of the human cardiovascular system., Contemporary Physics, 40 (1), 31-35 (1999).
15. Bollinger A., Schlumpf M. Andreas Grüntzig's balloon catheter for angioplasty of peripheral arteries (PTA) is 25 years old, *Vasa*, **28** (1), 58-64 (1999).
16. Macheret Ye.L. , Filyalka B.N. , Korkushko A.O. Opyt ispol'zovaniya millimetrovykh voln neteplovoy intensivnosti v kompleksnom lechenii bol'nykh s zakrytoy cherepno-mozgovoy travmoy s ispol'zovaniyem metodiki mnogozonal'noy KVCH-terapii, *Millimetrovyye volny v biologii i meditsine : sb. dokl. 10 Rossiyskogo simpoziuma s mezhdunar. uchastiyem* (Moskva, 1995).
17. Glants S. *Mediko-biologicheskaya statistika* (Moskva, Praktika, 1999).
18. Fox R.H., Wyatt H.T. Cold-induced vasodilatation in various areas of the body surface of man, *J. Physiol., 162*, 289-297 (1962).
19. Lewis T. Remarks on early signs of cardiac failure of the congestive type, *Br. Med. J.*, **1** (3618), 849-852 (1930).
20. Vanggaard L. Physiological reactions to wet-cold, *Aviat Space Environ Med.*, **46** (1), 33-36 (1975).
21. Keatinge W.R. Hypothermia during saturation diving in the North Sea, *Br. Med. J.*, **280** (6210), 291 (1980).
22. Kunimoto M. p-Chloromercuribenzoate-induced dissociation of cytoskeletal proteins in red blood cells of rats, *Biochim. Biophys. Acta*, **905** (2), 257-267 (1987).
23. Sendowski I., Savourey G., Launay J.C., Besnard Y., Cottet-Emard J.M., Pequignot J.M., Bittel J. Sympathetic stimulation induced by hand cooling alters cold-induced vasodilatation in humans, *Eur. J. Appl .Physiol.*, **81** (4), 303-309 (2000).
24. Zvezdin M. S., Achkasova V. V. Reaktivnost' sosudov kozhi pri distantnom teplovom vozdeystvii, *Regionarnoye krovoobrashcheniye i mikrotsirkulyatsiya*, **6** (4), 107-110 (2006).
25. Chuyan Ye. N., Tribrat N. S., Ananchenko M. N., Ravayeva M. Yu. *Mekhanizmy deystviya nizkointensivnogo millimetrovogo izlucheniya na tkanevuyu mikrogemodinamiku* (Simferopol', Inform.-izd. otdel TNU im. V. I. Vernadskogo, 2011).

26. Manukhina Ye.B., Mashina S.Yu., Vlasova M.A. Rol' svobodnogo i deponirovannogo oksida azota v adaptatsii k gipoksii serdechno-sosudistoy sistemy, *Regionarnoye krovoobrashcheniye i mikrotsirkulyatsiya*, **3,** 4-11 (2004).
27. Massion P.B. , Feron O., Dessy C. Nitric oxide and cardiac function: ten years after, and continuing, *Circ. Res.*, **93**, 388-398 (2003).
28. Gapeyev A.B., Chemeris N.K. Deystviye nepreryvnogo i modulirovannogo EMI KVCH na kletki zhivotnykh. Obzor Chast' I. Osobennosti i osnovnyye gipotezy o mekhanizmakh biologicheskogo deystviya EMI KVCH, *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologiy*, **6** (1), 15-22 (1999).
29. Popov V.I., Rogachevskiy V.V.,. Gapeyev A.B Degranulyatsiya tuchnykh kletok kozhi pod deystviyem nizkointensivnogo elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokoy chastoty, *Biofizika*, **46** (6), 1096–1102 (2001).
30. Rodshtat I.V. Novyye fiziologicheskiye podkhody k otsenke KVChvozdeystviya na biologicheskiye ob"yekty, *Biomeditsinskaya radioelektronika*, **3**, 11-16 (1998).
31. Moybenko O. O., Pavlyuchenko V.B., Datsenko V. V.,. Yuz'kív M. YA, Azarov V. Í. Doslídzhennya rolí yendotelíyzalezhnikh faktorív u realízatsií kardíogennikh refleksív za normal'nikh í patologíchnikh umov, *Fízíol. Zhurn.*, **46** (2), 19-32 (2000).
32. Chuyan Ye.N., Makhonina M.M. Rol' opioidnykh peptidov v izmenenii kontsentratsii tsitokinov v plazme krovi krys pri deystvii nizkointensivnogo elektromagnitnogo izlucheniya krayne vysokoy chastoty, *Uchenyye zapiski Tavricheskogo natsional'nogo universiteta im. V.I. Vernadskogo. Seriya «Biologiya, khimiya»*, **19** (2), 131-136 (2006).
33. Lebedeva N.N., Kotrovskaya T.I. Elektromagnitnaya retseptsiya i individual'nyye osobennosti cheloveka, *Millimetrovyye volny v meditsine i biologii*, **7**, 14-20 (1996).
34. Chayalo P.P., Grubnik B.P., Kutsenok V.A. Biokhimicheskoye obosnovaniye primeneniya mikrovolnovoy rezonansnoy terapii pri gastroduodenal'noy patologii, *Fizika zhivogo*, **10** (2), 113-118 (2002).

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 246-252.

УДК 633/635:58

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИЕЙ НАНОБИОСЕРЕБРА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ НА ИХ РОСТ И РАЗВИТИЕ

Юркова И.Н., Омельченко А.В., Бугара И.А.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: nanosilver@rambler.ru

В работе исследовано стимулирующее действие водорастворимой композиции нанобиосеребра на рост и развитие семян пшеницы в зависимости от времени их обработки. Установлено, что максимальный прирост массы сухого вещества корней и надземной части наблюдалось при замачивании семян в растворах нанобиосеребра с концентрацией 0,01 мг/дм^3. Дальнейшее увеличение концентрации наносеребра приводило к снижению стимулирующего действия, а увеличение времени обработки к угнетению ростовых процессов.
Ключевые слова: нанобиосеребро, накопление серебра, зерно пшеницы, прорастание.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нанотехнологии широко применяются в растениеводстве. В повышении урожайности и качества сельскохозяйственных культур большое значение приобретают биогенные металлы в коллоидном состоянии (наночастицы), в т.ч. наночастицы серебра. Биологическая активность наночастиц в значительной степени зависит от способа их получения и размеров [1]. Поэтому многие исследователи, работающие в данной области, ищут наиболее эффективные и безопасные методы синтеза и использования объектов нанотехнологий.

В отличие от ионных биогенных металлов наночастицы обладают пролонгированным действием, то есть большими возможностями в минеральном питании, а их малая токсичность по сравнению с солями металлов способна активировать физиологические и биохимические процессы растений за счет диффузионной подвижности частиц [2]. Рост продуктивности растений после обработки семян наночастицами биогенных металлов объясняется активизацией физиологических и биохимических процессов как в прорастающем семени, так и в растении, развившемся из него [3, 4]. Однако до настоящего времени в научной литературе существуют лишь отдельные данные по влиянию наночастиц серебра на растения. Они, в основном, связаны с негативным действием высоких концентраций наносеребра [5].

Целью данной работы было исследование влияния композиции нанобиосеребра на рост и развитие семян пшеницы в зависимости от времени их обработки.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами для проведения исследований служили семена пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Одесская 267 и водорастворимая нанобиокомпозиция серебра. При синтезе наносеребра использовали нитрат серебра «ч.д.а.» ГОСТ 1277-75 и альгинат натрия (натриевая соль альгиновой кислоты, BioChemika). Все растворы готовили на бидистиллированной воде. Фотовосстановление катионов Ag^+ проводили на воздухе при температуре 20 ^oC. В качестве источника света использовали ртутную лампу высокого давления ДРШ-250 [6].

Для определения прироста биомассы проростков семена замачивали в растворах наносеребра с концентрацией 0,01; 0,1; 1,0 и 10,0 мг/дм^3 в течение 4-х и 24-х часов, а затем помещали на влажную фильтровальную бумагу в чашки Петри и проращивали в термостате при температуре 24 ^oC в течение 7 дней**.** Для исследования пролонгированного действия наносеребра семена проращивали в чашках Петри в растворах с указанными концентрациями при тех же условиях.

Биомассу проростков корней и надземной части измеряли общепринятым гравиметрическим методом, фиксируя растительный материал в течение 5 мин при 110 ^oC и досушивая его до постоянной массы при 60 ^oC.

Полученные данные обработаны стандартными методами математической статистики с использованием компьютерных программ Microsoft® Excel 2007 и Statistica v.6.0. Stat Soft Inc.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было показано ранее, наночастицы серебра в концентрации 0,05 – 25,0 мг/дм^3 не оказывали ингибирующего действия на процесс набухания и проклевывания семян пшеницы [7]. Влияние наночастиц серебра на ростовые процессы может проявляться как следствие их адгезии на поверхности семян. Такой физико-химический процесс зависит от времени экспозиции в растворе наночастиц. В связи с этим важным моментом является исследование влияния времени замачивания семян на ростовые характеристики. Как показано в таблице 1, при замачивании семян в течение 4-х часов максимальное увеличение массы сухого вещества наблюдалось при концентрации нанобиосеребра 0,01 мг/дм^3 и составляло у корней – 11,8 %, а у надземной части – 5,7 % ($p<0,05$). Концентрация нанобиосеребра 10,0 мг/дм^3 угнетала рост надземной части проростков.

При замачивании семян в течение 24-х часов максимальное увеличение массы сухого вещества корней и надземной части также отмечалось при концентрации наносеребра 0,01 мг/дм^3, однако эффект был значительно выше, чем после 4-х часов замачивания и составлял 21,4 % и 28,2 % соответственно ($p<0,01$). Дальнейшее увеличение концентрации нанобиосеребра приводило к снижению стимулирующего действия. Однако по сравнению с контролем угнетение ростовых процессов не наблюдалось (табл. 2).

Исследование пролонгированного действия нанобиосеребра после проращивания семян в течение 7 дней в растворах с теми же концентрациями нанобиосеребра показало, что концентрации 0,01 – 10,0 мг/дм^3 вызывали угнетение ростовых процессов корней и надземной части проростков пшеницы по сравнению с контролем

(табл. 3). Однако, как видно из приведенных результатов, более значительное угнетение проявлялось на корневой системе, что может быть связано с поглощением и накоплением наночастиц серебра клетками корней [8].

Таблица 1

Влияние нанобиосеребра на накопление биомассы проростков пшеницы после замачивания семян в течение 4 ч

Концентрация нанобиосеребра, мг/дм^3	Накопление биомассы			
	масса сухого вещества корней, мг	масса сухого вещества надземной части, мг	масса сухого вещества корней, %	масса сухого вещества надземной части, %
0	3,64±0,03	6,08±0,07	100,0	100,0
0,01	4,07±0,05	6,43±0,09	111,8	105,7
0,1	3,53±0,06	6,32±0,08	96,9	103,9
1,0	3,86±0,04	6,36±0,06	106,0	104,6
10,0	3,85±0,07	5,78±0,08	105,7	95,0

Таблица 2

Влияние нанобиосеребра на накопление биомассы проростков пшеницы после замачивания семян в течение 24 ч

Концентрация нанобиосеребра, мг/дм^3	Накопление биомассы			
	масса сухого вещества корней, мг	масса сухого вещества надземной части, мг	масса сухого вещества корней, %	масса сухого вещества надземной части, %
0	3,55±0,03	5,92±0,07	100,0	100,0
0,01	4,31±0,05	7,59±0,08	121,4	128,2
0,1	4,03±0,04	6,74±0,08	113,5	113,8
1,0	4,04±0,04	6,76±0,07	113,8	114,2
10,0	4,09±0,05	6,46±0,07	115,2	109,1

Таблица 3

Влияние пролонгированного действия нанобиосеребра на накопление биомассы проростков пшеницы

Концентрация нанобиосеребра, мг/дм^3	Накопление биомассы			
	масса сухого вещества корней, мг	масса сухого вещества надземной части, мг	масса сухого вещества корней, %	масса сухого вещества надземной части, %
0	4,32±0,03	6,85±0,06	100,0	100,0
0,01	4,09±0,04	6,97±0,06	94,7	101,7
0,1	3,77±0,03	6,76±0,07	87,2	98,6
1,0	4,11±0,04	6,35±0,05	95,1	92,7
10,0	3,34±0,03	6,34±0,06	77,3	92,5

Внешний вид 7-дневных проростков пшеницы после обработки семян растворами нанобиосеребра представлен на рисунке.

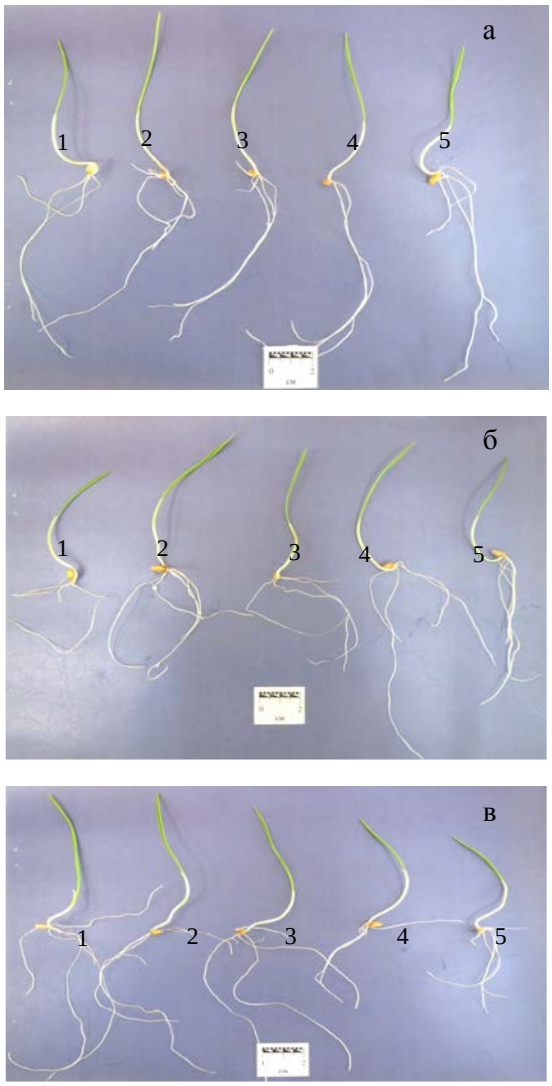


Рис. Внешний вид 7-дневных проростков пшеницы после обработки семян растворами нанобиосеребра: а) экспозиция 4 ч; б) экспозиция 24 ч; в) пролонгированное действие; 1 – контроль (без нанобиосеребра); 2 – 0,01 мг/дм^3; 3 – 0,1мг/дм^3; 4 – 1,0 мг/дм^3; 5 – 10,0 мг/дм^3.

Известно, что стимуляция ростовых процессов наночастицами серебра осуществляется при прорастании семян на ранних этапах онтогенеза, оказывая значительное влияние на систему антиоксидантной защиты растений [9, 10]. Можно предположить, что полученные результаты влияния нанобиосеребра на рост и развитие семян пшеницы связаны с изменением количества наночастиц серебра,

сорбированных семенной оболочкой в зависимости от времени обработки, что способствует увеличению проницаемости воды и питательных веществ через семенную оболочку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые исследовано влияние времени обработки композицией нанобиосеребра семян пшеницы на их рост и развитие.
2. Показано, что максимальный прирост биомассы сухого вещества надземной части наблюдался при замачивании семян в течение 24 часов в растворах нанобиосеребра с концентрацией 0,01 мг/дм^3.
3. Проращивание семян в течение 7 дней в растворах с теми же концентрациями нанобиосеребра вызывало угнетение ростовых процессов корней и надземной части проростков пшеницы.

Список литературы

1. Brunner T.I. In vitro cytotoxity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica and effect of particle solubility / T.I. Brunner, P. Wick, P. Manser, P. Spohn // Envirom. Sci.and Tech. – 2006. – Vol. 40. – P. 4347-4381.
2. Фолманис Г.Э. Ультрадисперснве металлы в сельскохозяйственном производстве / Г.Э. Фолманис, Л.В. Коваленко. – М.: ИМЕТ РАН, 1999. – 80 с.
3. Пролонгированное воздействие ультрадисперсных порошков металлов на семена злаковых культур / В.Н. Селиванов, Е.В. Зорин, Е.Н. Сидорова [и др.] // Перспективные материалы. – 2001. – № 4. – С. 66-69.
4. Таран Н.Ю. Технологія екологічно безпечного використання нанопрепаратів у адаптивному рослинництві / Н.Ю. Таран, Л.М. Бацманова, К.Г. Лопатько, С.М. Каленська // Фізика живого. – 2011. – Т. 19, № 2. – С.54-58.
5. Metallic Ag nanoparticles affect growth, photosynthesis, redox and calcium balance in Arabidopsis thaliana plants / A. Sosan, S. Subramaniam, T. Lawson [et al.] / International conference «Plant Cell Biology and Biotechnology» Minsk, February 13–15. – 2013. – P. 86.
6. Пат. 10539 Украина, МКИ7 А 61 К 33/38, А 61 К 31/715. Спосіб отримання водорозчинної бактерицидної композиції, що містить наночастки срібла / Юркова І. М., Естрела-Льопіс В. Р., Рябушко В. І., Рябушко Л. І. ; заявник та власник патенту Таврійський національний університет імені В. І. Вернадського. – № u2001128682 ; заявл. 13.05.05 ; опубл. 15.11.05. Бюл. № 11.
7. The investigacion of influence of nanobiosilver on wheat germination and silver accumulation in grains / A.V. Omel'chenko, I.N. Yurkova, I.A. Bugara [et al.] // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 146-152.
8. Salama H. Effects of silver nanoparticles in some crop plants, Common bean (Phaseolus vulgaris L.) and corn (Zea mays L.) / H. Salama // J. Biotechnology. – 2012. – Vol. 3 (10). – P. 190–197.
9. Labraba X. Effect of foliar applications of silver nitrate and ear removal on dioxide assimilation in wheat flag leavesduring grainfilling / X. Labraba, J.L. Araus // Field Crops Res. – 1991. – Vol. 28. – P. 149-162.
10. Effect of nano silver and silver nitrate on seed yield of borage / M. Seif Sahandi, A. Sorooshzadeh, S. Rezazadeh, H. A. Naghdibadi // J. of Med. Plants Res. – 2011. – Vol. 5. – P. 171-175.

Юркова І.М. Вплив часу обробки композицією нанобіосрібла насіння пшениці на їх ріст і розвиток / І.М. Юркова, О.В. Омельченко, І.А. Бугара // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 246-252.

У роботі досліджено стимулюючу дію водорозчинній композиції нанобіосрібла на ріст і розвиток насіння пшениці залежно від часу їх обробки. Встановлено, що максимальний приріст маси сухої речовини коренів і надземної частини спостерігалося при замочуванні насіння в розчинах

нанобіосрібла з концентрацією 0,01 мг/дм^3. Подальше збільшення концентрації нанобіосрібла призводило до зниження стимулюючої дії, а збільшення часу обробки до пригнічення ростових процесів.
Ключові слова: нанобіосрібло, накопичення срібла, зерно пшениці, проростання.

THE INFLUENCE OF TIME TREATMENT NANOBIOSILVER COMPOSITION OF WHEAT SEEDS ON THEIR GROWTH AND DEVELOPMENT

Yurkova I.N., Omelchenko A.V., Bugara I.A.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Crimea, Ukraine
E-mail: nanosilver@rambler.ru

Now the one of perspective direction of investigation is application of nanotechnology in plant science. The aim of this study was investigation of the influence of nanosilver composition on the growth and development of wheat seeds in dependence from their treatment time.

The objects of investigation were wheat seeds (*Triticum aestivum* L.) sort Odesskaya 267, and water-soluble silver bactericidal nanobiocomposition obtained by reduction and stabilization of the Ag^+ cations by sodium alginate. Seeds were soaked in the nanobiosilver solution with concentration 0,01; 0,1; 1,0 and 10,0 mg/dm^3 during 4 and 24 hours, and then placed on moist filter paper in Petri dishes and were grown in incubator at 24 °C for 7 days. For investigation of the long-acting seeds were germinated in Petri dishes in the nanobiosilver solutions under the same conditions. Biomass seedling roots and above-ground part measured by the conventional gravimetric method, fixing plant material for 5 minutes at 110 °C and continue to dry till constant weight at 60 °C.

It was revealed that the maximum increase of dry weight of roots and above-ground part was observed at soaking seeds in the solution of nanobiosilver with concentration 0,01 mg/dm^3 during 24 hours and was 21,4 % and 28,2 % respectively. Further increased of nanobiosilver concentration led to decrease of stimulating action. However, compared with the control inhibition of growth processes is not mentioned .

When soaking the seeds during 4 hours maximum increase of dry weight was also observed at a concentration of nanobiosilver 0,01 mg/dm^3, but the effect was significantly lower than in comparison of 24-hours soaking and it was at the roots – 11,8 %, at the above-ground part – 5,7 %. The concentration of nanobiosilver 10,0 mg/dm^3 inhibits the growth of the Found that the maximum increase of dry weight of roots and above-ground portion was observed by soaking seeds in a solution with a concentration of 0,01 dm^3 nanobiosilver for 24 hours and was 21,4 % and 28,2 % respectively. Further increased concentration led to a decrease nanosilver stimulating action. However, compared with the control inhibition of growth processes is not mentioned .

When soaking the seeds for 4 hours maximum increase of dry weight was also observed at a concentration of nanobiosilver 0,01 mg/dm^3, but the effect was significantly lower than the 24 hours soak the roots – 11,8 %, in the above-ground part – 5,7 %. The concentration of nanobiosilver 10,0 mg/dm^3 inhibits the growth of the above-ground parts of seedlings.

The study of the prolonged action of nanobiosilver solution during 7 days showed that the concentrations 0,01 – 10,0 mg/dm^3 inhibit the growth processes of the root and above part of wheat seedlings in comparison with the control.
Keywords: nanobiosilver, wheat, seeds, growth, development.

References

1. Brunner T.I. In vitro cytotoxity of oxide nanoparticles: comparison to asbestos, silica and effect of particle solubility / T.I. Brunner, P. Wick, P. Manser, P. Spohn // Envirom. Sci.and Tech. – 2006. – Vol. 40. – P. 4347-4381.
2. Folmanis G.E. Ultradispersnve metally v selskokhozyaystvennom proizvodstve / G.E. Folmanis, L.V. Kovalenko. – M.: IMET RAN, 1999. – 80 s.
3. Prolongirovannoye vozdeystviye ultradispersnykh poroshkov metallov na semena zlakovykh kultur / V.N. Selivanov, Ye.V. Zorin, Ye.N. Sidorova [i dr.] // Perspektivnyye materialy. – 2001. – № 4. – S. 66-69.
4. Taran N.Yu. Tekhnologiya yekologichno bezpechnogo vikoristannya nanopreparativ u adaptivnomu roslinnitstvi / N.Yu. Taran, L.M. Batsmanova, K.G. Lopatko, S.M. Kalenska // Fizika zhivogo. – 2011. – T. 19, № 2. – S. 54-58.
5. Metallic Ag nanoparticles affect growth, photosynthesis, redox and calcium balance in *Arabidopsis thaliana* plants / A. Sosan, S. Subramaniam, T. Lawson [et al.] / International conference «Plant Cell Biology and Biotechnology» Minsk, February 13–15. – 2013. – P. 86.
6. Pat. 10539 Ukraina, MKI7 A 61 K 33/38, A 61 K 31/715. Sposib otrimannya vodorozchinnoï bakteritsidnoï kompozitsiï, shcho mistit nanochastinki sribla / Yurkova I. M., Estrela-Llopis V. R., Ryabushko V. I., Ryabushko L. I. ; zayavnik ta vlasnik patentu Tavriyskiy natsionalniy universitet imeni V. I. Vernadskogo. – № u200504475 ; zayavl. 13.05.05 ; opubl. 15.11.05. Byul. № 11.
7. The investigacion of influence of nanobiosilver on wheat germination and silver accumulation in grains / A.V. Omel'chenko, I.N. Yurkova, I.A. Bugara [et al.] // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2013. – Vol. 26 (65), No. 1. – P. 146-152.
8. Salama H. Effects of silver nanoparticles in some crop plants, Common bean (*Phaseolus vulgaris* L.) and corn (*Zea mays* L.) / H. Salama // J. Biotechnology. – 2012. – Vol. 3 (10). – P. 190–197.
9. Labraba X. Effect of foliar applications of silver nitrate and ear removal on dioxide assimilation in wheat flag leavesduring grainfilling / X. Labraba, J.L. Araus // Field Crops Res. – 1991. – Vol. 28. – P. 149-162.
10. Effect of nanosilver and silver nitrate on seed yield of borage / M. Seif Sahandi, A. Sorooshzadeh, S. Rezazadeh, H. A. Naghdibadi // J. of Med. Plants Res. – 2011. – Vol. 5. – P. 171-175.

Поступила в редакцию 02.09.2013 г.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 253-260.

УДК 544.6.018

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ NI-IN

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Проведено исследование фазового состава систем никель-индий, полученных электрохимическим методом, в зависимости от содержания сульфата индия в электролите методом рентгеноструктурного анализа. При содержании в электролите $In_2(SO_4)_3$ в количестве менее 2 г/л на катоде осаждается никель, присутствия чистого индия и его соединений с никелем не обнаружено. С увеличением содержания сульфата индия (III) в растворе от 2 г/л и выше на катоде осаждается чистый никель и интерметаллиды: $InNi_2$, $InNi_3$, In_3Ni_2, η-$In_{27}Ni_{10}$. В никелевых электрохимических системах выявлено присутствие фазы η-$In_{27}Ni_{10}$, о существовании которой имеются сведения в таблицах ASTM, но отсутствуют на диаграммах равновесного состояния системы Ni – In, в приведённых литературных источниках.

Ключевые слова: система Ni–In, фазовый состав, структура.

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы металлов с индием представляют большой интерес для различных областей современной промышленности. Легирование никеля индием увеличивает его пластичность, износостойкость, прочность на разрыв, облегчает обрабатываемость, повышает антикоррозионную стойкость, придает способность к пайке и к свариваемости с токопроводящими элементами. В зависимости от содержания индия в осадке, предназначение сплавов Ni–In различно. Покрытия с содержанием индия выше 10% применяются, как антифрикционные и коррозионностойкие в машиностроении, а с содержанием индия менее 3%, как функциональные в радиоэлектронной промышленности.

Первые исследования системы Ni-In, выполненные методами термического, микроструктурного и рентгеновского анализов, были посвящены изучению богатых никелем сплавов с содержанием от 0 до 20 ат. % In. Этими исследованиями было установлено существование ограниченного твердого раствора на основе никеля, содержание индия в котором резко уменьшается с понижением температуры от максимального ~24,75% при 883° до 14,53; 9,33; 4,96 и ~1,55% при 830, 740, 630 и 400° соответственно [1]. Построенная по данным этих исследований диаграмма

состояния указывала на существование в системе промежуточных фаз γ, β, ε, δ, δ’ и η, из которых δ – фаза стабильна только в интервале 916–755°.

Стабильные при низких температурах γ-, β-, ε-, δ’- и η-фазы системы являются по данным [2, 3] твердыми растворами на основе химических соединений Ni_3In (39,46% In), Ni_2In (49,39% In), NiIn (66,16% In), Ni_2In_3(74,57% In) и, по-видимому, Ni_3In_7 (82,02% In), соответственно. Растворимости никеля в твердом индии обнаружено не было.

Таким образом анализ литературных данных показал, что система никель-индий является достаточно сложной, в ней обнаружено наличие промежуточных фаз γ, β, ε, δ, δ’ и η. Стабильные при низких температурах γ-, β-, ε-, δ’- и η-фазы системы являются твердыми растворами на основе химических соединений Ni_3In (39,46% In), Ni_2In (49,39% In), NiIn (66,16% In), Ni_2In_3(74,57% In), Ni_3In_7 (82,02% In).

Впервые жаропрочные антифрикционные сплавы никеля и индия электролитическим способом получены в 1962 году [4]. Рекомендуемый способ осаждения обеспечивает получение равномерного покрытия, хорошо сцепляющегося с основой, обладающего блеском, высокой жаропрочностью и коррозионной устойчивостью, с содержанием индия 10–40% из электролита, содержащего (г/л): кислоты сульфаминовой – 50; никеля сернокислого (в пересчете на металл) – 50; индия – 0,5–2,0. Состав электролитических покрытий Ni–In зависит от природы применяемого электролита. Щелочные электролиты [5, 6] позволяют получать сплавы, обогащенные индием (от 25 до 75%), а кислые с содержанием индия 10% [6] и менее 3% [7, 8]. В зависимости от содержания индия в осадке, предназначение сплавов различно. Покрытия с содержанием индия выше 10% применяются, как антифрикционные и коррозионностойкие в машиностроении, а с содержанием индия менее 3%, как функциональные в радиоэлектронной промышленности.

Целью данной работы является продолжение изучения влияния режимов электрохимического осаждения на структуру и морфологию покрытий Ni–In.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Никель-индиевые соединения получали электролитическим осаждением, с составом электролита: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 г/л, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 20 г/л, H_2Mal (малоновая кислота) – 52 г/л, $In_2(SO_4)_3$ – 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 12 г/л. Электролиз проводился с платиновым анодом и медным катодом.

Для исследования фазового состава образцов использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН – 2.0 с использованием медного излучения. На дифрактограмме регистрируется угол 2θ. По измеренному углу θ вычисляли межплоскостное расстояние d/n по формуле:

$$d/n = \lambda/2\sin\theta, \quad (1)$$

где n – порядок отражения; λ – длина волны излучения, Å; θ – брегговский угол.

Полученные значения межплоскостных расстояний сравниваются с табличными данными (ASTM - American Society for Testing and Materials) и делаются заключения о принадлежности дифракционных максимумов к той или иной фазе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальным путем был подобран оптимальный режим нанесения никелевых покрытий: плотность катодного тока – 2 А/дм^2, температура электролита – комнатная. Этот режим наряду с хорошими технологическими параметрами такими, как оптимальная скорость роста покрытий, достаточный выход по току, позволяет получать однородные по толщине пленки с хорошей коррозионной стойкостью и прочностью. Для определения влияния каждого из параметров электроосаждения на формирование покрытия, варьировался только один параметр: либо плотность катодного тока, либо концентрация индия в электролите. Гравиметрическими исследованиями установлено, что при изменении плотности катодного тока от 0,5 до 3 А/дм^2 толщина покрытий увеличивается от 2,6 до 6 мкм при одном времени электролиза $\tau_{эл-за}$ = 60 мин. Аналогичная ситуация происходит и с толщиной покрытия, она увеличивается при изменении содержания сульфата индия в электролите от 1 до 12 мкм (рисунок 1).

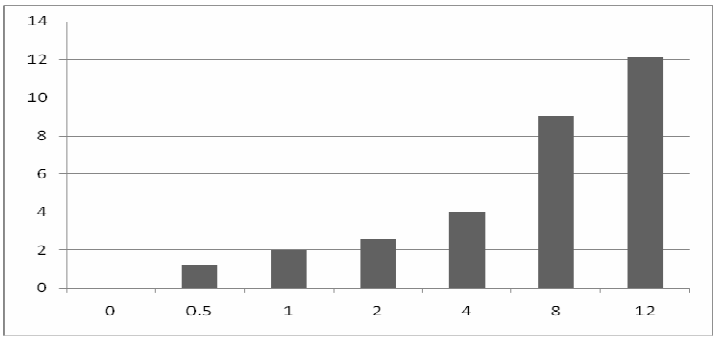


Рис.1. Зависимость толщины покрытия Ni–In от концентрации $In_2(SO_4)_3$ в электролите

При электролитическом осаждении покрытия Ni–In, с содержанием сульфата индия до 12 г/л, получились блестящие, ровные, светло – серые с голубым оттенком, характерным для индиевых покрытий, эластичные, без питтинга, с хорошей адгезией к катоду (из меди). При увеличении концентрации $In_2(SO_4)_3$ в электролите от 1 до 12 г/л содержание In в системе возрастает до 47,5 вес. %, а Ni соответственно становится 52,5 вес. %. Содержание компонентов в системе Ni–In определялось рентгено-флюоресцентным методом [9]. При увеличении концентрации сульфата индия в электролите до 12 г/л можно получить покрытия, обогащенные индием. Это связано с изменением состояния поверхности катода при электроосаждении сплава из электролитов с различной концентрацией ионов In^{3+}. Увеличение содержания индия в электролите приводит к облегчению разряда его катионов и торможению разряда ионов Ni^{2+} в сплав [8, 10].

Результаты расчета рентгенограмм сведены в табл. 1. Анализ полученных результатов показывает, что при содержании в электролите $In_2(SO_4)_3$ в количестве менее 2 г/л на катоде осаждается никель, присутствие чистого индия и его соединений с никелем не отмечено. С увеличением содержания сульфата индия(III)

в растворе до 2 г/л на катоде осаждается чистый никель и интерметаллиды: $InNi_2$, $InNi_3$, In_3Ni_2, η - $In_{27}Ni_{10}$ [3, 11]. В электролитических пленках Ni–In полученных из электролитов с содержанием $In_2(SO_4)_3$ 8 г/л появляется дополнительная фаза ε-InNi.

При увеличении содержания сульфата индия (III) в электролите до 12 г/л в образующейся системе Ni–In линия, соответствующая чистому никелю отсутствует. В диаграммах равновесного состояния [2, 3] отсутствует фаза η-$In_{27}Ni_{10}$, однако, по данным американской международной добровольной организации, разрабатывающей стандарты для материалов ASTM (American Society for Testing and Materials) в системе Ni–In указана интерметаллидная фаза η-$In_{27}Ni_{10}$, с тетрагональной решеткой. Рентгеноструктурный анализ, проведенный на наших образцах, выявил данную фазу в системах, синтезированных в электролитах с содержанием $In_2(SO_4)_3$ от 2 г/л и более. По-видимому, наличие данной фазы зависит от способа получения системы In–Ni или она является неравновесной. В данной работе система создавалась электролитическим путем при комнатной температуре. Отсутствие высоких температур при изготовлении сплава Ni–In очевидно способствует стабилизации фазы η-$In_{27}Ni_{10}$. Можно предположить, что η-фаза должна образовываться при любых методах синтеза, исключающих нагрев.

Таблица 1.

Результаты расчета рентгенограмм

№	2Θ	Θ	sinΘ	d/n	фаза	Интенсивность
1	2	3	4	5	6	7
Образец №1 (In = 0 г/л)						
1	39,21	19,60	0,3355	2,295	Ni	Очень слабая
2	45,47	22,73	0,3864	1,9927	Ni	Слабая
3	66	33	0,5446	1,4138	Ni	Очень сильная
4	74,53	37,26	0,6055	1,2716	Ni	Очень слабая
5	79,75	39,87	0,6411	1,20106	Ni	Слабая
Образец №2 ($In_2(SO_4)_3$ = 0,5 г/л)						
1	39,37	19,68	0,3368	2,2862	Ni	Очень слабая
2	45,46	22,73	0,3864	1,9927	Ni	Очень слабая
3	66,18	33,09	0,5459	1,4105	Ni	Очень сильная
4	74,37	37,18	0,6044	1,2739	Ni	Слабая
5	79,65	39,82	0,6404	1,2023	Ni	Слабая
Образец №3 ($In_2(SO_4)_3$ = 1 г/л)						
1	37,5	18,75	0,32143	2,39554	Ni	Очень слабая
2	45,42	22,71	0,38606	1,994508	Ni	Очень слабая
1	2	3	4	5	6	7
3	66,38	33,19	0,54741	1,406623	Ni	Очень сильная
4	74,33	37,16	0,60404	1,27475	Ni	Очень слабая
5	79,67	39,84	0,64064	1,201923	Ni	Слабая

Продолжение таблицы 1

Образец №4 ($In_2(SO_4)_3$ = 2 г/л)						
1	37,44	18,72	0,32094	2,3992	γ-$InNi_3$	Слабая
2	45,42	22,71	0,38606	1,9945	Ni	Слабая
3	53,86	26,93	0,4529	1,70015	$InNi_2$	Слабая
4	66	33	0,54463	1,4138	Ni	Очень сильная
5	67,36	33,68	0,55455	1,38851	η-$In_{27}Ni_{10}$	Слабая
6	79,67	39,84	0,64064	1,20192	Ni	Слабая
Образец №5 ($In_2(SO_4)_3$ = 4 г/л)						
1	30,4	15,2	0,26218	2,9369	η-$In_{27}Ni_{10}$	Средняя
2	32,9	16,45	0,28317	2,71921	In	Средняя
3	38,88	19,44	0,3328	2,3137	γ-$InNi_3$	Средняя
4	39,16	19,58	0,3351	2,29782	In	Средняя
5	43,3	21,65	0,3689	2,08728	In_3Ni_2	Слабая
6	45,42	22,71	0,38606	1,9945	Ni	Слабая
7	53,75	26,87	0,45196	1,70369	$InNi_2$	Слабая
8	66,38	33,19	0,5474	1,40664	Ni	Очень сильная
9	67,36	33,68	0,5545	1,388638	η-$In_{27}Ni_{10}$	Слабая
10	79,86	39,93	0,6418	1,19975	Ni	средняя
Образец №6 ($In_2(SO_4)_3$ = 8 г/л)						
1	27,65	13,82	0,239	3,2217	ε-InNi	Сильная
2	30	15	0,2588	2,9752	$InNi_2$	Очень сильная
3	30,62	15,31	0,264	2,9166	η-$In_{27}Ni_{10}$	Средняя
4	33,12	16,56	0,285	2,701	In	Сильная
5	35,46	17,73	0,3045	2,5287	In_3Ni_2	Слабая
6	39,75	19,87	0,3399	2,2653	Ni	Средняя
7	43,75	21,87	0,3725	2,0671	η-$In_{27}Ni_{10}$	Слабая
8	50,93	25,46	0,43	1,7906	δ'-In_3Ni_2	Средняя
9	52,5	26,25	0,4422	1,7412	γ-$InNi_3$	Средняя
10	60,93	30,46	0,507	1,5187	ε-InNi	Слабая
11	66,25	33,12	0,5464	1,409	Ni	Очень сильная
12	67,75	33,87	0,5573	1,381	ε-InNi	Средняя
13	75,78	37,89	0,6141	1,2538	η-$In_{27}Ni_{10}$	Средняя
14	79,37	39,68	0,6384	1,206	η-$In_{27}Ni_{10}$	Средняя
15	79,68	39,84	0,6406	1,201	Ni	Слабая
1	2	3	4	5	6	7
Образец №12 ($In_2(SO_4)_3$ = 12 г/л)						
1	27,81	13,90	0,2403	3,204	ε-InNi	Сильная
2	30	15	0,2588	2,975	$InNi_2$	Очень сильная
3	30,62	15,31	0,264	2,916	η-$In_{27}Ni_{10}$	Средняя

Продолжение таблицы 1

4	32,96	16,48	0,2837	2,7141	In	Сильная
5	35,34	17,67	0,3035	2,537	In_3Ni_2	Очень слабая
6	37,65	18,82	0,3227	2,386	In_3Ni_2	Сильная
7	39,78	19,89	0,3402	2,2633	Ni	Слабая
8	43,75	21,87	0,3725	2,0671	η-$In_{27}Ni_{10}$	Слабая
9	50,78	25,39	0,4287	1,7961	δ'-In_3Ni_2	Слабая
10	52,65	26,32	0,4435	1,736	γ-$InNi_3$	Слабая
11	54,12	27,06	0,4549	1,6926	In	Слабая
12	56,71	28,35	0,4749	1,621	Ni_3In	Очень слабая
13	57,34	28,67	0,4797	1,605	δ'-In_3Ni_2	Очень слабая
14	58,90	29,45	0,4916	1,5663	γ-$InNi_3$	Очень слабая
15	60	30	0,5	1,54	γ-$InNi_3$	Очень слабая
16	61,87	30,93	0,514	1,498	η-$In_{27}Ni_{10}$	Слабая
17	66,09	33,04	0,5452	1,4123	Ni	Очень слабая
18	67,65	33,82	0,5566	1,3833	ε-InNi	Слабая
19	70,46	35,23	0,5769	1,3347	γ-$InNi_3$	Очень слабая
20	73,43	36,71	0,5978	1,2880	$InNi_2$	Очень слабая
21	75,93	37,96	0,6152	1,2516	δ'-In_3Ni_2	Очень слабая

Исследование фазового состава систем никель-индий, полученных электрохимическим методом, проводили в зависимости от содержания сульфата индия в электролите. Определения содержания индия и никеля в данных образцах планируется в дальнейших исследованиях. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2.

Зависимость фазового состава электрохимических никель-индиевых систем от содержания индия

Содержание $In_2(SO_4)_3$ в электролите, г/л	Ni	$InNi_2$	$InNi_3$	In_3Ni_2	$In_{27}Ni_{10}$	In	InNi
2	+	+	+	+	+	-	-
4	+	+	+	+	+	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+
12	-	+	+	+	+	+	+

“+” – наличие соединения

“–” – отсутствие соединения

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании фазового состава электрохимических систем никель-индий от содержания индия нами был обнаружен интересный результат. При содержании в электролите $In_2(SO_4)_3$ в количестве менее 2 г/л на катоде

осаждается никель, присутствие чистого индия и его соединений с никелем не обнаружено. С увеличением содержания сульфата индия (III) в растворе до 2 г/л и выше на катоде осаждается чистый никель и интерметаллиды: $InNi_2$, $InNi_3$, In_3Ni_2, η-$In_{27}Ni_{10}$. Однако, в диаграммах равновесного состояния данная фаза η-$In_{27}Ni_{10}$ отсутствует. По-видимому, наличие данной фазы зависит от способа получения системы Ni–In или она является метастабильной.

По результатам данной работы можно сделать вывод, что:

1. Толщина электролитического осадка пропорциональна содержанию сульфата индия в электролите и плотности катодного тока.
2. Выявлено присутствие фазы η-$In_{27}Ni_{10}$, о существовании которой имеются сведения в таблицах ASTM, но не указанной на существующих в литературе диаграммах равновесного состояния системы Ni–In. Ее отсутствие, по-видимому, связано с тем, что данная фаза является метастабильной.

Список литературы

1. Блешинский С.В. Химия индия. / С.В. Блешинский, В.Ф. Абрамова. – Фрунзе: АН Киргизской ССР, 1958.– 371 с.
2. Барабаш О.М. Кристаллическая структура металлов и сплавов: / О.М.Барабаш, Ю.Н Коваль. Справочник. – Киев: Наукова думка, 1986. – 598 с.
3. Лякишева Н.М. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3т. / под ред. Н. М. Лякишева. – М.: Машиностроение, 2000. – 368 с.
4. Способ электроосаждения сплавов индий–никель. И.И. Лавров, С.И. Скляренко, В.М. Хазан. А.С. № 145102, СССР. С 25D3/56. Заяв. 22.06. 1961, № 735996/22-2. Опубл. Б.И., 1962. № 4.
5. Способ электролитического осаждения сплавов индия. М.А. Марченко, Л.С. Ионычева. А.С. № 201871, СССР. С25D3/56. Заяв. 09.07.1964, № 911249/22-1. Опубл.08.10.67. Бюл. № 18.
6. Электролит для осаждения покрытий сплавом никель–индий Перелыгин Ю.П., С.Н. Виноградов. А.С. № 1211342, СССР. С25D3/56, Заяв. 09.06.1983 № 3603476/22-02. Опубл.15.02.86. Бюл. № 6.
7. Новиков Л.Г. Электронная техника. / Л.Г.Новиков .– 1987. – Сер.7, Вып. I(140). – С. 32–37.
8. Звягинцева А.В. Электроосаждение покрытий никель–индий из сульфатно-хлоридного электролита / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – М. – 1994. – Т. 3 , № 5–6. – С. 47–51.
9. Горелик С.С. Рентенографический и электронооптический анализ / С.С. Горелик, Л.И. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.
10. Звягинцева А.В. Физико-механические и коррозионно-электромеханические свойства никелевых покрытий, легированных индием / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 1994. – Т. 3 - №5 – 6. С. 52–54.
11. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. / А.Е. Вол. – М.: Наука, 1959. – 755 с.

Звягінцева А.В. Структурно-фазові зміни в електрохімічних системах Ni–In. / А.В. Звягінцева // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 253-260.

Проведено дослідження фазового складу систем нікель-індій, отриманих електрохімічним методом, залежно від змісту сульфату індію в електроліті методом рентгеноструктурного аналізу. При змісті в електроліті $In_2(SO4)_3$ в кількості менше 2 г/л на катоді осідає нікель, присутність чистого індію і його з'єднань з нікелем не виявлено. Зі збільшенням змісту сульфату індію (III) в розчині від 2 г/л і вище на катоді осідає чистий нікель та интерметаліди : $InNi_2$, $InNi_3$, In_3Ni_2, η-$In_{27}Ni_{10}$. У нікелевих електрохімічних системах виявлена присутність фази η-$In_{27}Ni_{10}$, про існування якої є відомості в таблицях ASTM, але відсутні на діаграмах рівноважного стану системи Ni–In, в приведених літературних джерелах.

Ключові слова: система Ni-In, фазовий склад, структура.

STRUCTURAL AND PHASE CHANGES IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS NI-IN

Zvyagintseva A.V.

Voronezh state technical University, Voronezh, Russia
E-mail: zvygincevaav@mail.ru

Alloys of metals with indium are of great interest for various areas of modern industry. Alloying with nickel indium positively influences the physical and chemical properties of alloys, such as plasticity, wear resistance, tear strength, facilitates machinability, increases resistance to corrosion, gives the ability to soldering and welding of a conductive elements. Depending on the content of indium in the sediments, the purpose alloys Ni–In different. Connection with the foregoing, the introduction of structural-phase research is determined by the requirements of the technical annexes, which uses data system.

Conducted a study by x-ray structure analysis of the phase composition of the systems of nickel-indium, obtained by electrochemical method, depending on the content of indium sulfate in the electrolyte nickel - indium system were obtained by means of electrolytic deposition, with the composition of the electrolyte $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 g/l, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – 20 g/l, H_2Mal (malonic acid) – 52 g/l, $In_2(SO_4)_3$ – 0; 0,5; 1; 2; 4; 8; 12 g/l. Electrolysis was conducted with platinum copper anode and cathode.

For the study of phase composition of the samples was used x-ray difractometer DRON-2.0 using a copper radiation. Gravimetric studies have found that changing the cathode current density from 0,5 to 3 A/dm^2 coating thickness increases from 2,6 to 6 mm at the same time electrolysis $\tau_{эл\text{-}за}$ = 60 minutes A similar situation happens with the layer thickness, it increases as the content of indium sulfate in the electrolyte from 1 to 12 microns.

At electrolytic deposition of coatings Ni-In, with the content of sulfate indium to 12 g/l, were a brilliant, smooth, light gray, with a blue tint, which is characteristic for indium coating, elastic, without pitting, with good adhesion to the cathode (copper). By increasing the concentration $In_2(SO_4)_3$ in the electrolyte from 1 to 12 g/l content In the system increases to 47,5% weight.% and Ni, respectively becomes 52,5 weight. %. It is connected with the condition of the surface of the cathode at electrodeposition alloy of electrolytes with different concentration of ions In^{3+}. The increase in the content indium in the electrolyte leads to the relief of their discharge and inhibition of the discharge of ions Ni^{2+} alloy.

The x-ray analysis in nickel electrochemical systems, synthesized in electrolytes with the content $In_2(SO_4)_3$ from 2 g/l and more, detected the presence of phase η-$In_{27}Ni_{10}$. About the existence of phase η-$In_{27}Ni_{10}$ there is information in the tables ASTM, but not on the charts equilibrium state of the system Ni–In, in the literary sources. Presumably, the presence of this phase depends on how the system Ni–In or she is metastable. In this work, the system was created by electrolytic at room temperature. The absence of high temperatures in the manufacture of alloy Ni–In obviously contributes to the stabilization phase of the η-$In_{27}Ni_{10}$. We can assume that the η-phase should be formed by any methods of synthesis, excluding heating. In the result of the study of- the phase composition of electrochemical systems nickel-indium content from indium was detected deterministic relation between the phase composition and concentration of indium sulfate in the solution.

Keywords: system Ni–In, phase composition, structure

Поступила в редакцию 18.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 261-277.

УДК 54.057, 544.653.3, 544.478-03, 546.21

СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ 3d МЕТАЛЛОВ (Co, Ni, Mn, Cu)

Келип А.А.[1], Петрик И.С.[1], Довбешко Г.И.[3], Воробец В.С.[2], Смирнова Н.П.[1], Колбасов Г.Я.[2]

[1]Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев, Украина
[2]Институт общей и неорганической химии им. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
[3]Институт физики НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Наноразмерные мезопористые пленки и порошки диоксида титана, модифицированного ионами переходных металлов (Co, Ni, Mn и Cu), синтезированы темплатным золь-гель методом и охарактеризованы методами РСФА, КР- и оптической спектроскопии, исследованы их фотоэлектрохимические свойства. Показано, что допирование ионами Co^{n+}, Ni^{n+}, Mn^{n+} и Cu^{n+} приводит к возрастанию квантового выхода фототока и повышению активности пленок TiO_2 в реакциях электровосстановления кислорода и фотовосстановления ионов Cr(VI), что делает перспективным их применение в сенсорах растворенного кислорода и фотокатализаторах.
Ключевые слова: мезопористые плёнки, анатаз, допирование, переходные металлы, электрокатализ, фотокатализ.

ВВЕДЕНИЕ

Среди полупроводниковых материалов диоксид титана привлекает большое внимание исследователей благодаря его химической стабильности, биологической инертности, низкой токсичности и относительно низкой стоимости. TiO_2 имеет широкий круг применения, а именно: солнечные и топливные элементы, химические источники тока, защитные и оптические покрытия, газовые сенсоры, электрохромные устройства, варисторы, самоочищающиеся поверхности, фотокататализаторы для деструкции токсичных органических соединений и тому подобное. Усилия исследователей направлены на повышение фотокаталитической активности TiO_2, в частности, путем использования наноразмерных частиц TiO_2 [1], модифицирования ионами или наночастицами металлов [2–5]. Модифицирование переходными металлами улучшает фотокаталитическую активность пленок TiO_2, в частности, в реакциях фоторазложения красителей [3, 6] и выделения водорода [1, 5]. Реакционная способность допированного TiO_2 является комплексной функцией концентрации допанта, конфигурации его d-электронных оболочек, положения его энергетических уровней в запрещенной зоне, распределения допанта на

поверхности или в объеме образца и критически зависит от метода синтеза нанокомпозита и условий его термообработки.

Темплатний золь-гель синтез позволяет получить наноматериалы, в частности, пленочные покрытия, с мезопористой структурой и высокими значениями удельной поверхности [7]. Использование пленок обеспечивает простую процедуру удаления фотокатализатора из отработанной среды (жидкости, газа), а высокое оптическое качество, химическая и механическая стойкость позволяют использовать пленки TiO_2 в качестве функциональных покрытий на поверхности стекла, керамики, мембран.

Целью данной работы был синтез мезопористых пленок диоксида титана, допированного переходными металлами, нанесенных на стеклянные субстраты или титановые пластины, и исследование влияния допанта на их эффективность как катализаторов в процессах фотовосстановления хрома и электровосстановления кислорода, лежащего в основе работы сенсоров кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Мезопористые плёнки и порошки TiO_2, Co^{n+}/TiO_2, Ni^{n+}/TiO_2, Mn^{n+}/TiO_2 и Cu^{n+}/TiO_2 были синтезированы золь-гель методом с использованием $Ti(OiPr)_4$ и солей металлов $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, C_2H_5OH, H_2O. [8]. Неионный амфифильный триблок сополимер Pluronic (P123) использовали как темплатный агент, а ацетилацетон - как комплексообразующий агент. Для замедления реакции поликонденсации в прекурсор дорбавляли HCl. Молярное соотношение компонентов P123:ацетилацетон:HCl:$Ti(OiPr)_4$ составляло 0,1:1:2:2. Плёнки вытягивали на стеклянные, титановые и кремниевые подложки со скоростью 8 см/мин и подвергали ступенчатой термообработке 130^{o}C, 300^{o}C, 400^{o}C на протяжении 16 часов. Порошки, полученные после удаления растворителя из прекурсора, подвергали ступенчатой термообработке при 130^{o}C, 300^{o}C, 450^{o}C, аналогично пленкам.

Оптические спектры плёнок и порошков регистрировали при помощи спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 UV-Vis с интегрирующей сферой Labsphere RSA-PR-20 в диапазоне длин волн 190 – 1100 нм. Рентгенофазовый анализ 5-слойных плёнок на кремниевых субстратах проводился при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН-4-07 (CuKα). Толщина и показатель преломления плёнок измеряли при помощи многоуглового эллипсометра ЛЕФ-3М (λ = 632,8 нм). Спектры комбинационного рассеянья порошков регистрировались с помощью КР-спектрометра Renishaw in Via Raman Microscope ($\lambda_{возб}$=633 нм).

Фотоэлектрохимические исследования проводили в интервале длин волн 250–600 нм в кварцевой электрохимической ячейке при облучении образцов ксеноновой лампой высокого давления ДКСШ-500, луч света которой модулировался с частотой 20 Гц, проходил через монохроматор и фокусировался на полупроводниковом электроде.

Электрокаталитическую активность плёнок в процессе восстановления кислорода изучали при помощи вольт-амперных зависимостей, которые измеряли в потенциодинамическом режиме с использованием специально разработанного

электрохимическоого стенда на базе ПК, который имел следующие характеристики: измеряемые токи - $2\cdot10^{-9} \div 10^{-1}$ А, скорость развёрстки потенциала 0,01÷50 мВ/с, диапазон изменения потенциала рабочего электрода -4 ÷ +4 В. Электрохимические измерения проводили по трёхэлектродной схеме в ячейке с разделённым катодным и анодным пространствами. В качестве рабочего электрода использовали плёнки на основе TiO_2, Co/TiO_2, Ni/TiO_2, Mn/TiO_2, Cu/TiO_2, нанесённые на титановую подложку. Как вспомогательный электрод использовали платину, электродом сравнения служил хлор-серебряный электрод (х.с.э.). Измерения проводили в 0,9% растворе NaCl.

Определение фотокаталитической активности плёнок M/TiO_2 проводилось в реакции фотовосстановления ионов Cr(VI) до Cr(III) под действием УФ-облучения. В качестве источника излучения использовали ртутную лампу высокого давления ПРК-1000 (расстояние раствор – лампа составляло 90 см). Концентрация $K_2Cr_2O_7$ и донора электронов Na_2EDTA в исследуемом водном растворе составляла $2\cdot10^{-4}$ и $1\cdot10^{-4}$ моль/л, соответственно. В раствор добавляли $HClO_4$, доводя его до значения pH=2. Облучение проводили в термостатированном кварцевом реакторе с водным контуром при постоянной температуре 20°C. Во время облучения раствор интенсивно перемешивался для обогащения кислородом воздуха. Эффективность реакции оценивали по падению интенсивности характерной для ионов Cr(VI) полосы поглощения при λ=350 нм (спектры регистрировали каждые 20 мин. и рассчитывали константу скорости реакции псевдо-первого порядка).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ допированных TiO_2 плёнок. Рентгенограммы плёнок были получены с многослойных плёнок, нанесённых на кремниевые субстраты и прокалённые до 400°C. На рентгенограммах плёнок присутствуют только рефлексы, характерные для кристаллической фазы анатаза [ID = 71-1168]. Наблюдаемые в дифрактограммах пленок Mn/TiO_2 и Ni/TiO_2 рефлексы при 2θ=33,0, а для Cu/TiO_2 - при 2θ=28,4, соответствуют рефлексам кремния, используемого в качестве подложки [ID = 72-1426] (рис. 1). Гало в области 2θ<25, обусловлено тонким слоем оксида кремния на границе раздела «субстрат – плёнка». По ширине пика (101) с использованием формулы Шерера рассчитан средний размер частиц анатаза [9]. Для плёнки TiO_2 он составляет 8 нм, а для Co/TiO_2, Ni/TiO_2, Mn/TiO_2 и Cu/TiO_2 (5 % металла-допанта) – 14, 14, 15 и 15 нм, соответственно. Таким образом, добавление ионов переходных металлов в прекурсоры плёнок TiO_2 ускоряет их кристаллизацию, способствует росту кристаллов, аналогично результатам [9]. Отдельной кристаллической фазы оксидов Co, Ni, Mn или Cu на дифрактограммах не наблюдается. Они могут находиться в аморфном состоянии, но возможно и вхождение ионов переходных металлов в узлы кристаллической решётки анатаза благодаря близким значениям ионных радиусов (68 пм для Ti^{4+} и 72 пм, 80 пм, 69 пм, 72 пм для Co^{2+}, Mn^{3+} і Ni^{2+}, Cu^{2+}, соответственно). В случае медьсодержащих плёнок такое включение приводит к смещению пика 101 в дифрактограмме (рис. 1,б).

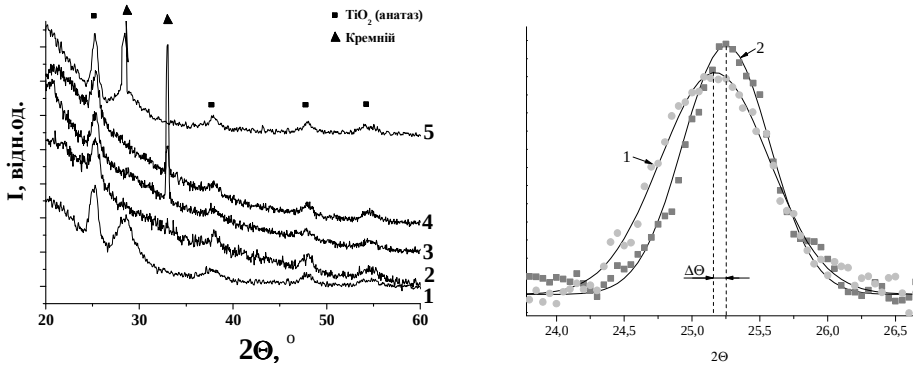


Рис. 1. а) Рентгенограммы плёнок TiO_2 (1), Co/TiO_2 (2), Ni/TiO_2 (3), Mn/TiO_2 (4), Cu/TiO_2 (5), содержащих 5% допанта.

б) Гауссово разложение пика (101) в рентгенограммах многослойных плёнок TiO_2 (1), и Cu/TiO_2 (5,5% Cu) (2).

КР-спектроскопия порошков TiO_2, Co^{n+}/TiO_2, Ni^{n+}/TiO_2, Mn^{n+}/TiO_2 и Cu^{n+}/TiO_2. Рамановские спектры порошков TiO_2 и диоксида титана, допированного 5% кобальта, никеля и марганца, которые подвергались термической обработке до 450 °C, приведены на рисунке 2. Для недопированного диоксида титана и Cu/TiO_2 наблюдались только моды, характерные для кристаллической решётки анатаза. Согласно теории групп, для анатаза существует 15 оптических мод TiO_2, среди которых A_{1g}, $2B_{1g}$ и $3E_g$ активны в рамановской спектроскопии, а A_{2u} и $2E_u$ активны в инфракрасном диапазоне [10]. В рамановских спектрах анатаза проявляются шесть мод: A_{1g} (513 $см^{-1}$), $2B_{1g}$ (399 и 519 $см^{-1}$) и $3E_g$ (144, 197 и 639 $см^{-1}$) [11, 12].

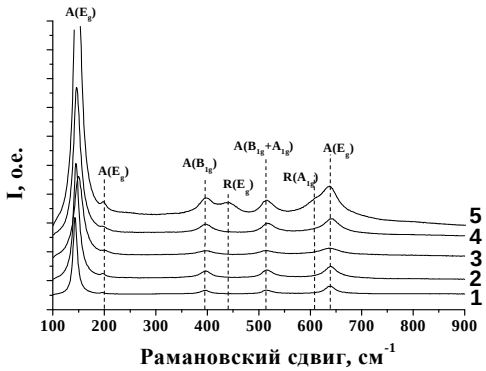


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния порошков TiO_2 (1), Cu^{n+}/TiO_2 (2), $Co^{n+/}TiO_2$ (3), Ni^{n+}/TiO_2 (4) и Mn^{n+}/TiO_2 (5) с содержанием допанта 5%.

Для всех образцов, кроме Mn^{n+}/TiO_2, в спектрах наблюдались только моды анатаза. В спектре образца с содержанием Mn^{n+} присутствуют как моды анатаза, так и рутила. Рутил в рентгенограммах порошков с содержанием 5% Mn^{n+}, прокаленных до 450°С, не был зарегистрирован, что может быть вызвано его малым количеством, не достаточным для чувствительности прибора. После прокаливания порошков до 650°С в рентгенограммах Mn^{n+}/TiO_2 с содержанием 5% была зарегистрирована фаза рутила (41% по отношению к анатазу). Авторами [13] ранее так же было показано, что добавление ионов марганца уменьшает температуру фазового перехода анатаз-рутил.

Оптические свойства синтезированных мезопористых плёнок и порошков. Полученные плёнки - прозрачные, твёрдые, однородные. Методом эллипсометрии измерены показатель преломления *n* и толщина плёнок *d* (табл. 1). Плёнка TiO_2 имеет показатель преломления 1,87 и толщину 64 нм. В случае объёмного материала показатель преломления имеет значение 2,55. Меньшее значение показателя преломления полученных плёнок обусловлено вкладом воздуха (n=1) в развитой структуре пор в эффективный показатель преломления системы «TiO_2–воздух» [9]. Изменение толщины плёнок может быть обусловлено незначительным изменением вязкости раствора при добавлении водного раствора солей переходных металлов, а также особенностями структурообразования во время прокаливания плёнок.

Таблица 1

Толщина и оптические параметры плёнок M/TiO_2, где M - Co, Ni, Mn, Cu, прокалённых до 400°С

Образец	Показатель преломления плёнки, *n*	Толщина плёнки, *d*, нм	Размер кристаллов анатаза, нм
TiO_2	1,87	60	8
5% Co/TiO_2	1,92	95	14
5% Ni/TiO_2	1,88	108	14
5% Mn/TiO_2	1,87	100	15
5% Cu/TiO_2	1,94	60	15

Значительное влияние на оптические свойства плёнок имеет размер молекул темплатного агента. Так, прозрачные плёнки высокого качества были получены при использовании P123 с молекулярной массой 5800 г/моль. При использовании F68 с молекулярной массой 8400 на поверхности плёнок наблюдаются дефекты поверхности в форме колец размером 0,2–0,8 мм, обусловленные особенностями выгорания сравнительно больших молекул темплата. Такие дефекты приводят к большему рассеянию света, что понижает их оптические качества.

На рис. 3 представлены спектры пропускания плёнок, нанесённых на кварцевые субстраты. Синтезированные плёнки после прокаливания при 400°С имели высокое оптическое качество. Это подтверждается оптическими спектрами пропускания

плёнок, представленными на рисунке. Все плёнки были прозрачными в широком спектральном диапазоне ($350 < \lambda < 1000$ нм) с пропусканием в этой области 90–95%. Как видно из рис. 3, допирование диоксида титана (до 5%) каждым из переходных металлов приводит к смещению края поглощения плёнок в длинноволновую область, что может свидетельствовать об уменьшении ширины запрещённой зоны E_g образцов вследствие формирования дополнительных энергетических уровней ионами переходных металлов между валентной зоной и зоной проводимости TiO_2 [2, 14, 15].

Из рис. 3 видно, что плёнки диоксида титана характеризуются низким значением коэффициента поглощения в видимой области спектра. Резкий всплеск поглощения образцов наблюдается при $\lambda < 350$ нм, что отвечает значениям энергии, достаточной для возбуждения межзонных переходов в полупроводнике.

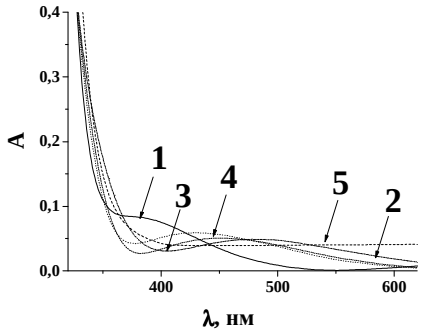


Рис. 3. Оптические спектры поглощения мезопористых плёнок, нанесённых на кварцевый субстрат: диоксида титана (1) и TiO_2, допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5).

Спектры диффузного отражения порошков, полученных из прекурсоров после постадийного прокаливания до 450°С, приведены на рисунке 4. Полоса поглощения в УФ-диапазоне (до ≈380 нм) может быть отнесена к переходам из валентной зоны в зону проводимости диоксида титана, что отвечает переходам между уровнями Ti 3d и O 2p [15, 16]. Для всех порошков, допированных ионами переходных металлов, наблюдается значительный батохромный сдвиг края полосы поглощения. Это может быть обусловлено тем, что перенос заряда с O^{2-} на ион металла-допанта в M/TiO_2 накладывается или смешан с переносом электрона с O^{2-} на Ti^{4+} [17]. То есть, происходит индуцированное ионами переходных металлов образование дополнительных энергетических уровней в запрещённой зоне TiO_2 и уменьшение значения E_g [4, 9, 2, 18]. Подобные энергетические изменения в ряде случаев (при невысоких концентрациях допантов) позволяют увеличить чувствительность фотокатализатора к видимой области спектра [18].

В спектрах диффузного отражения кобальтсодержащих порошков диоксида титана наблюдаются полосы поглощения в области 650-800 нм (Co^{2+}_{Td}), 450–550 нм (Co^{2+}) и 350–440 нм (Co^{3+}), соответствующие d-d переходам в ионах кобальта в октаэдрической и тетраэдрической координации [18, 19]. Полоса поглощения в

области 350–440 нм для них накладывается на полосу собственного поглощения диоксида титана. Согласно [20] наличие в видимой области полосы при 600–670 нм (Co^{2+}_{Td}), наряду с полосами поглощения, характерными для Co^{2+}_{Oh} и Co^{3+}_{Oh}, указывает на присутствие в образцах шпинели Co_3O_4. Данный d-переход характеризуется высокой экстинкцией, что позволяет выделить это состояние кобальта среди других даже в случае его малого количества [20].

а) б)

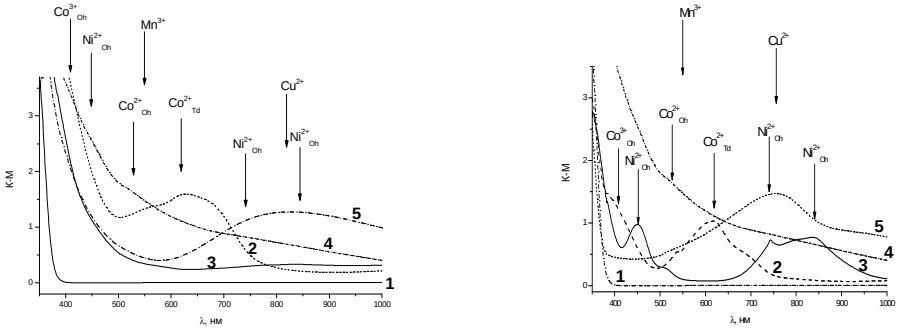


Рис. 4. а) Спектры диффузного отражения порошков диоксида титана (1) и TiO_2, допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5), прокаленных до 450°С;
б) Спектры диффузного отражения порошков диоксида титана (1) и TiO_2, допированного 5% кобальта (2), никеля (3), марганца (4) и меди (5), прокаленных до 650°С

В оптических спектрах Ni^{2+} может давать полосы в области 410 и 730 нм, соответствующие октаэдрическому окружению ионов никеля, и в области 525 и 650 нм, отвечающие тетраэдрическому окружению ионов Ni^{2+} [21]. Обнаружить полосу поглощения Ni^{2+}_{Oh}, лежащую в области 400–450 нм, для образцов, прокаленных при 450ºС, затруднительно, поскольку в данной части спектра находится край собственной полосы поглощения диоксида титана. Однако для образца, прокаленного при 650 ºС, наблюдалась отчётливая полоса с максимумом при 450 нм и дублет в области 750-850 нм. Для оксида никеля NiO характерны 3 основные полосы поглощения – 407, 671 и 741 нм. В спектрах диффузного отражения образца 5% Ni/TiO_2 (650ºС). Данные полосы смещены в сторону длинных волн (450, 743 и 837 нм, соответственно), что может быть связано с искажением октаэдрического окружения при формировании титаната никеля.

В спектрах диффузного отражения марганецсодержащих образцов при увеличении количества марганецсодержащей фазы до 5% появляется плечо в области 550 нм, соответствующее переходу в ионах Mn^{3+} в октаэдрическом

окружении с ^5E_g на $^5T_{2g}$ [19, 22]. Полосы поглощения, характерные для ионов $Mn^{2+}{}_{Oh}$ и $Mn^{4+}{}_{Oh}$, находятся в коротковолновой области (до 450 нм) и накладываются на полосу собственного поглощения диоксида титана.

В спектрах диффузного отражения порошков Cu^{2+}/TiO_2 наблюдалась широкая бесструктурная полоса поглощения с максимумом в области 800 нм, что может свидетельствовать о наличии комплекса меди(II) с тетраэдрической или близкой к ней искаженной структурой. Двухвалентный ион меди ($3d^9$) является типичным представителем стехиометрически подвижного иона. Этой конфигурации принадлежит только один терм ^2D, который в кубическом поле расщепляется на два терма $^2T_2$ и ^2E. В тетраэдрическом поле нижним уровнем является первый терм, в октаэдрическом — второй. Наблюдаемый пик можно связать с переходом $^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ [18, 23].

Фотоэлектрохимические характеристики. Значение ширины запрещенной зоны для TiO_2 - и M^{n+} / TiO_2 –электродов , полученных нанесением пленок M^{n+} /TiO_2 на Ti подложки, определяли из спектральных зависимостей фототока по методике [24]. Для этого спектры фототоков перестраивали в координатах $(\eta \cdot h\nu)^{1/2} = f(h\nu - E_g)$ для непрямых разрешенных фотопереходов в TiO_2, где η – квантовый выход, $h\nu$ - энергия кванта света [24]. Далее экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра определялось значение ширины запрещенной зоны (рис. 5).

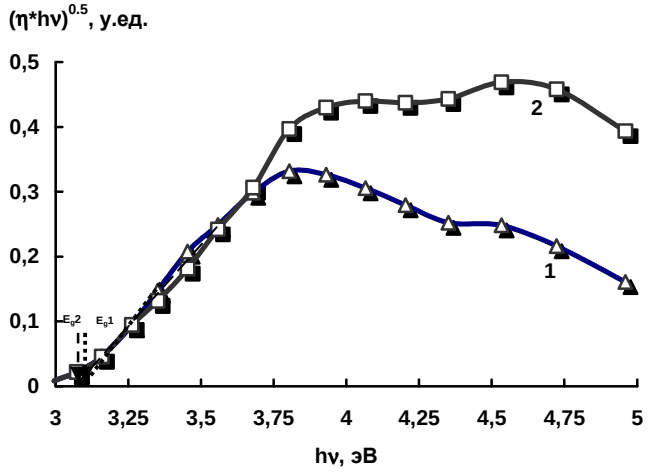


Рис. 5. Зависимости $(h\nu^*/\eta)^{1/2}=f(h\nu)$ для определения значения ширины запрещенной зоны E_g электродов 1 – TiO_2, 2 – 1% Ni/TiO_2.

Для определения потенциала плоских зон строили зависимость фототока от потенциала при определенной длине волны, соответствующей максимуму фототока на спектральной зависимости. Экстраполяцией прямой к пересечению с осью абсцисс определяли потенциал плоских зон $E_{пз}$ (рис. 6).

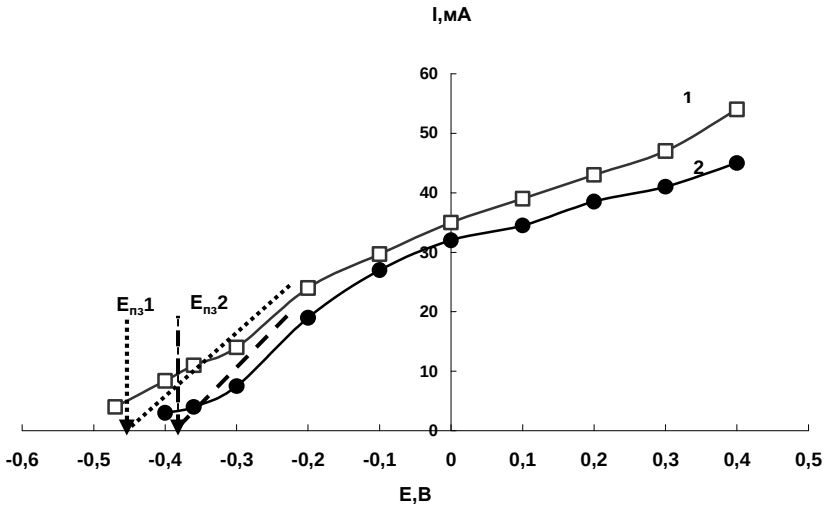


Рис. 6. Определение значений потенциала плоских зон $E_{пз}$ электродов:
1 – Co/TiO_2, 2 – TiO_2.

Потенциал плоских зон ($E_{пз}$), определенный из фотоэлектрохимических измерений (Таблица 2), составлял -0,64 В относительно НВЭ для пленок TiO_2, легирование полупроводника ионами 3-d металлов (M^{n+} <1%), приводило к сдвигу $E_{пз}$ в анодную сторону для $Co^{2+/3+}$ и Cu^{2+}, и в катодную сторону для Mn^{3+}. При более высоком содержании легирующего металла (M^{n+} ~5%) наблюдали сдвиг $E_{пз}$ в анодную сторону для Mn^{3+} и Cu^{2+}, а для Ni^{2+} и $Co^{2+/3+}$ – в катодную.

Таблица 2

Электрохимические характеристики и электрокаталитическая активность M/TiO_2 пленок

Образец	$E_{пз}$, эВ отн. н.в.э.	Квантовый выход фототока η, отн. ед.	E_g, эВ	$E_{1/2}$, В
TiO_2	–0,64	1,00	3,09	–0,80
1% Ni/TiO_2	–0,64	1,66	3,07	–0,68
5% Ni/TiO_2	–0,67	1,14	2,95	–0,98
1% Co/TiO_2	–0,58	1,07	3,07	–0,74
5% Co/TiO_2	–1,02	0,28	2,97	–0,89
1% Mn/TiO_2	–0,70	2,80	3,08	–0,74
5% Mn/TiO_2	–0,62	0,93	2,88	–0,82
1% Cu/TiO_2	–0,52	1,03	3,08	–0,77
5% Cu/TiO_2	–0,37	1,14	3,07	–1,00

Поскольку потенциал плоских зон определяет положение уровня Ферми для полупроводникового электрода, который для наноразмерного TiO_2 может быть расположен вблизи дна зоны проводимости [24], с учетом полученных нами значений $E_{пз}$ и E_g была построена диаграмма электронных уровней пленок TiO_2, легированных $Co^{2+/3+}$, Ni^{2+}, Mn^{3+} и Cu^{2+}(рис. 7). Квантовый выход фототока для всех 1% M^{n+}/TiO_2 электродов выше, чем для исходного TiO_2, что свидетельствует об улучшении эффективности разделения зарядов в допированных M^{n+} ионами мезопористых пленках TiO_2 [24].

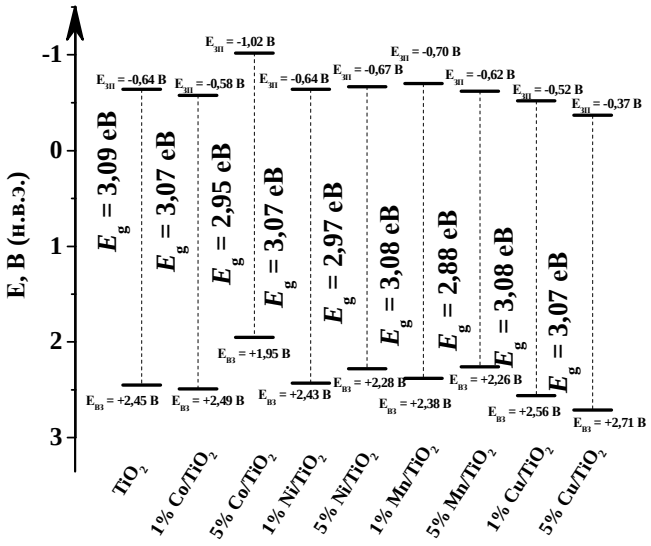


Рис. 7. Диаграмма электронных уровней для пленок TiO_2, допированного ионами $Co^{2+/3+}$, Ni^{2+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}.

Квантовый выход фототока для пленок M/TiO_2 с невысоким содержанием легирующего металла (до 1%), выше, чем у нелегированного TiO_2. Повышение эффективности фототока электродов, легированных металлами, свидетельствует о том, что добавление ионов M^{n+} способствует улучшению разделения зарядов в мезопористых TiO_2 пленках и облегчает процессы переноса заряда на межфазной границе раздела. Это происходит за счет образования примесных электронных уровней 3d-металлов в запрещенной зоне диоксида титана, которые выступают в качестве ловушек заряда и замедляют рекомбинационные процессы.

Увеличение содержания M^{n+} приводит к смещению в катодную сторону $E_{пз}$ наряду с небольшим уменьшением ширины запрещенной зоны E_g. Наиболее значительные изменения значения потенциала плоских зон наблюдались для медьсодержащих образцов, вследствие вхождения ионов меди в структуру анатаза, а также для 5% Co/TiO_2 системы, что связано с формированием фазы шпинели

Co_3O_4 в которой сосуществуют два валентных состояния кобальта [25]. Поскольку положение зоны проводимости определяет восстановительную способность оксидов, можно прогнозировать повышение их каталитической активности в процессах восстановления, в частности, реакции электровосстановления кислорода.

Потенциал зоны проводимости ($E_{зп}$) составил –0,64 В для TiO_2 пленки, допирование ионами 3d-металлов приводит к анодному сдвигу $E_{зп}$ для $Co^{2+/3+}$ и Cu^{2+}, и к катодному – для Ni^{2+}-содержащих пленок. Учитывая тот факт, что положение уровня зоны проводимости определяет восстановительную способность фотогенерированных электронов, можно прогнозировать усиление каталитической активности M/TiO_2 систем в процессах фотовосстановления. M/TiO_2-электроды (M – Co, Ni, Mn, Cu) с низким содержанием допанта обладают высокой эффективностью в процессе электрокаталитического восстановления растворенного кислорода.

Электрокаталитические свойства. Исследованы вольтамперные зависимости полученных электродов в диапазоне потенциалов 0 ÷ –1.5 В. В физиологическом растворе NaCl при потенциалах –0,5 ÷ –0,9 В (отн. х.с.э) на поляризационных кривых электродов TiO_2, допированных Co (1-5%), Ni (1-5%), Mn (1-5%) и Cu (1-5%), наблюдается одна волна тока, соответствующая току восстановления кислорода. Введение небольших количеств допанта (~1%) в пленки TiO_2 приводит к повышению их каталитической активности, что проявляется в уменьшении потенциала полуволны восстановления O_2 по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 8).

При более высоком содержании легирующих добавок (>5%) каталитическая активность электродов ухудшается (потенциал полуволны восстановления кислорода смещен в катодную сторону по сравнению с TiO_2 электродами). Механизм восстановления кислорода на исследуемых электродах определяется смешанной кинетикой.

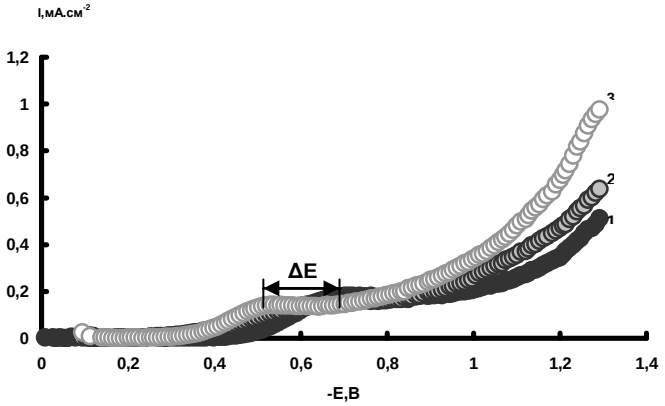


Рис. 8. Поляризационные кривые восстановления кислорода в 0,9% NaCl на электродах: 1 – TiO_2; 2 – TiO_2/ Ni (1%); 3 – TiO_2/ Co (1%). υ=10 мВ·с$^{-1}$.

Нами показано, что в области потенциалов (–0,5 ÷ –0,9 В) В ток восстановления кислорода является предельным диффузионным током. Для доказательства этого была исследована зависимость максимума плотности предельного тока I, при потенциалах, соответствующих области предельного тока ΔE (рис. 8), от скорости развертки потенциала V. Получено, что эта зависимость прямолинейна в координатах $I = f(\sqrt{V})$ (рис. 9), что, согласно законам диффузионной кинетики, подтверждает диффузионный контроль процесса восстановления кислорода (лимитирующей стадией процесса восстановления O_2 является его диффузия к поверхности электрода).

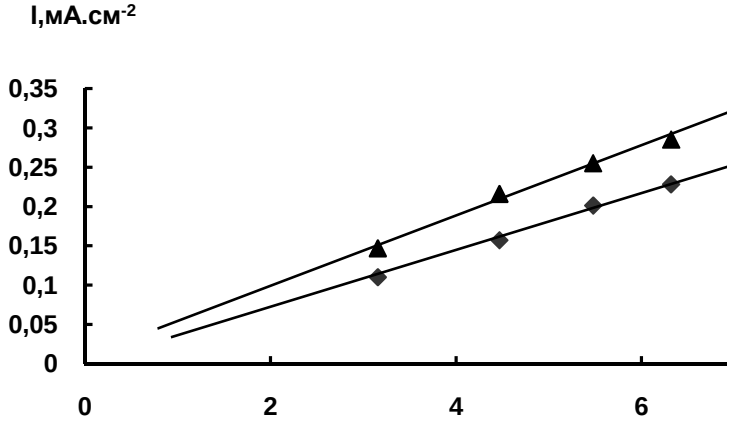


Рис. 9. Зависимость плотности тока восстановления кислорода I от скорости развертки потенциала $\sqrt{V}$ для электродов: 1 – TiO_2-Co(1%); 2 – TiO_2–Ni (1%).

Электроды M/TiO_2 (M – Co, Ni, Mn, Cu) с низким содержанием легирующих добавок обладают высокой эффективностью в процессе электровосстановления растворенного кислорода. Эти результаты могут быть использованы при разработке сенсоров растворенного кислорода [26].

Фотокаталитическая активность. Плёнки TiO_2 и M/TiO_2 тестировали в процессе фотовосстановления Cr(VI) до Cr(III) в водном растворе $K_2Cr_2O_7$ в присутствии Na_2EDTA при pH=2. При УФ-облучении фотокаталитической системы наблюдается постепенное уменьшение интенсивности пика поглощения при 350 нм, который отвечает Cr(VI), и возникновение новой полосы при 600 нм с постепенным увеличением её интенсивности, что свидетельствует о появлении в растворе Cr(III) [27].

Синтезированные плёнки диоксида титана проявляли большую фотокаталитическую активность по сравнению с плёнками, полученными на основе коммерческих порошков TiO_2 Degussa P25 (рис. 10). Как было установлено в [28] фотокаталитическая активность в реакции восстановления Cr(VI) до Cr(III) в кислой

среде в присутствии Na_2EDTA для мезопористых плёнок TiO_2 в сравнении с плёнками, полученными без добавления темплата, также увеличивается с возрастанием удельной поверхности образцов: степень превращения $Cr_2O_7^{2-}$, рассчитанная для мезопористых TiO_2-плёнок, в 4 раза больше, чем у аналогичных непористых образцов.

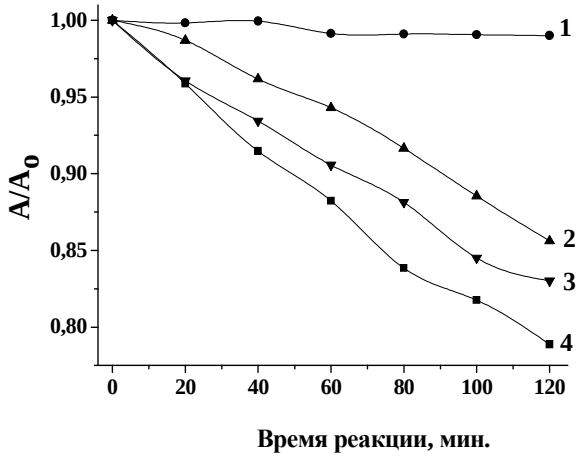


Рис. 10. Уменьшение концентрации Cr(VI) при адсорбции $Cr_2O_7^{2-}$ на TiO_2-плёнке без облучения (1), при облучении раствора без плёнки (2), при фотокатализе с плёнкой TiO_2 Degussa P25 (3) и синтезованной мезопористой плёнкой TiO_2 (4).

Исследована зависимость степени разложения бихромат-аниона на протяжении двух часов облучения, а также зависимость константы скорости фотокаталитической реакции от содержания металла-модификатора (табл. 3). Все модифицированные образцы проявили более высокую фотокаталитическую активность в сравнении с немодифицированным TiO_2. Как видно из табл. 3, для пленок Co/TiO_2 и Mn/TiO_2 оптимальная концентрация составляет 1%, а для Ni/TiO_2 и Cu/TiO_2 – 5%. При дальнейшем увеличении концентрации металла-модификатора наблюдается ухудшение фотокаталитической активности, что может быть обусловлено образованием новых менее активных металлсодержаших фаз (титанатов, оксидов металлов) и уменьшением доступа света к диоксиду титана.

Таблица 3

Константы скорости ($k'\cdot10^5$, c^{-1}) фотовосстановления бихромат-ионов в присутствии плёнок TiO_2 и M/TiO_2 (M – Co, Ni, Mn, Cu)

Образец	Концентрация допанта				
	0%	1%	3%	5%	7%
Co/TiO_2	3,3	4,4	4,1	4,4	3,8
Ni/TiO_2		4,6	4,7	5,2	3,8
Mn/TiO_2		4,5	4,2	3,5	3,6
Cu/TiO_2		5,8	6,3	6,7	5,8

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки TiO_2, модифицированного ионами $Co^{2+/3+}$, Ni^{2+}, Mn^{3+} и Cu^{2+}, синтезированные темплатным золь-гель методом, имеют высокое оптическое качество. TiO_2 в них имеет кристаллическую структуру анатаза с размером кристаллов ~8 нм. Ионы-модификаторы при малых концентрациях могут встраиваться в кристаллическую решетку TiO_2, а при увеличении концентрации допанта образовывать кластеры аморфных оксидов. Присутствие Mn^{3+} сдвигает температуру фазового перехода анатаз-рутил, таким образом, диоксид титана в образцах Mn^{3+}/TiO_2, находится в двух кристаллических модификациях: анатаз и рутил, в то время как в остальных образцах он имеет только модификацию анатаза.

Электроды, полученные нанесением пленок M/TiO_2 (с оптимальным процентным соотношением допанта 1%) на титановые пластины, характеризуются понижением потенциала электровосстановления кислорода в сравнении с TiO_2, благодаря чему могут использоваться в сенсорах для определения концентрации кислорода в жидкой среде. Синтезированные мезопористые пленки проявляют фотокаталитическую активность в реакции фотовосстановления ионов Cr(VI) до ионов Cr(III). Пленки, модифицированные ионами 3d-металлов, характеризуются более высокой фотокаталитической активностью в сравнении с чистым TiO_2, благодаря более эффективному разделению фотогенерированных зарядов.

Список литературы

1. Zhu J. Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production / J. Zhu, M. Zach // Cur. Opin. Colloid Interface Sci. – 2009. – Vol. 14. – P. 260–269.
2. Choi V. W. The role of metal ion dopants in quantumsized TiO2: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics / V.W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 13669–13679.
3. Kiriakidou F. The effect of operational parameters and TiO2-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes / F. Kiriakidou, D. I. Kondarides, X.E. Verykios // Catal. Today. – 1999. – Vol. 54. – P. 119–130.
4. Umebayashi T. Analysis of electronic structures of 3d transition metal-doped TiO2 based on band calculations / T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai // J. Phys. Chem. Solids. – 2002. – Vol. 63. – P. 1909–1920.
5. Sreethawong T. Photocatalytic evolution of hydrogen over mesoporous TiO2 supported NiO photocatalyst prepared by single-step sol-gel process with surfactant template / T. Sreethawong, Y. Suzuki, S. Yoshikawa // Int. J. Hydrogen Energy. – 2005. – Vol. 30. – P. 1053–1062.

6. Yao M. Photocatalytic activities of ion doped TiO2 thin films when prepared on different substrates / M. Yao, J. Chen, C. Zhao, Y. Chen // Thin Solid Films. – 2009. – Vol. 517. – P. 5994–5999.
7. Smirnova N. Sol-gel processed functional nanosized TiO2 and SiO2-based films for photocatalysts and other applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. – 2004. – Vol. 32 – P. 357–362.
8. Єременко Г.М. Синтез та властивості пористих наноструктурних плівок, активних в екологічному фотокаталізі / Г.М. Єременко, Н.П. Смірнова, І.С. Петрик та ін. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.– 2004.– Т. 2, №2. – С. 477-488.
9. Rocquefelte X. Investigation of the Origin of the Empirical Relationship between Refractive index and Density on the Basis of First Principles Calculations for the Refractive Indices of Various TiO2 Phases / X. Rocquefelte, F. Goubin, H.-J.Koo, et al. // Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 43. – P. 2246–2251.
10. Kment S. Notes on the photo-induced characteristics of transition metal-doped and undoped titanium dioxide thin films / S. Kment, H. Kmentova, P. Kluson, et al. // Journal of Colloid and Interface Science.– 2010.–Vol. 348.– P.198–205.
11. Hearne G.R. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO2: a Raman spectroscopy study at high pressure / G.R.Hearne, J.Zhao, A.M.Dawe, et al. // Phys. Rev. –2004.– B70.–134102–134112.
12. Sekiya T. Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO2 under high pressure / T. Sekiya, S.Ohta, S.Kamei, et al. // J. Phys. Chem. Solids.– 2001.–Vol. 62.–P. 717–721.
13. Xu J.P. Effect of manganese ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO2 films / J.P. Xu, S.B. Shi, L. Li, et al. // J. Phys. Chem. Solids.- 2009. – Vol. 70. – P. 511–515.
14. Dong Y.L. Electronic surface state of TiO2 electrode doped with transition metals, studied with cluster model and DV-Xα method / Y.L. Dong, J.L. Won, S. Jae Sung, et al. // Comput. Mater. Sci.– 2004.– Vol. 30 .– P. 383–388.
15. Kelyp O.O. Sol-gel synthesis and characterization of mesoporous TiO2 modified with transition metal ions (Co, Ni, Mn, Cu) / O.O. Kelyp, I.S. Petrik, V.S. Vorobets, et al. // Хімія, фізика та технологія поверхні.– 2013. – Т. 4. № 1. – С. 105–112.
16. Gomathi Devi L. Enhanced photocatalytic activity of transition metal ions Mn2+, Ni2+ and Zn2+ doped polycrystalline titania for the degradation of Aniline Blue under UV/solar light / L. Gomathi Devi, Nagaraju Kottam, B. Narasimha Murthy, S. Girish Kumar // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.– 2010. – Vol. 328. – P. 44–52.
17. Dawson A. Semiconductor-metal nanocomposites. Photoindused fusion and photocatalysis of gold-capped TiO2 (TiO2/gold) nanoparticles / A. Dawson, P.V. Kamat // J. Phys. Chem. B. – 2001. – Vol. 105. – P. 960 – 966.
18. Олексенко Л.П. Со-вмісні системи на основі цеолітів ZSM-5, еріоніту, Al2O3 та SiO2 в окисненні CO / Л.П. Олексенко, Л.В. Луценко. // Хімія фізика та технологія поверхні.– 2004.–Вип. 10.– С.132-136..
19. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х частях. Часть 2. / Э. Ливер. – М.: Мир, 1987. – 120 с.
20. Косова Н.В. Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов. / Н.В. Косова, Е.Т. Девяткина, В.Ф. Ануфриенко, и др. // Химия в интересах устойчивого развития.– 2002.– №10.– С.127–133.
21. Roy Sutapa. Optical properties of Ni2+-doped silica and silicate gel monoliths / Sutapa Roy, Dibyendu Ganguli // Journal of Non-Crystalline Solids.– 1992.– Vol.151.– P.203–208.
22. Sjoerd Kijlstra W. Characterization of Al2O3-Supported Manganese Oxides by Electron Spin Resonance and Diffuse Reflectance Spectroscopy / W. Sjoerd Kijlstra, Eduard K. Poels, Alfred Bliek, et al. // J. Phys. Chem.– 1997.–Vol. 101.–P. 309-316.
23. Безматерных Л.Н. Оптическое поглощение метабората меди CuB2O4 / Л.Н. Безматерных, А.М. Поцелуйко, Е.А. Ерлыкова, И.С. Эдельман // Физика твердого тела. – 2001.– Т. 43, №2. – С. 127–133.
24. Smirnova N. Photoelectrochemical characterization and photocatalytic properties of mesoporous TiO2/ZrO2 films / N.Smirnova, Yu. Gnatyuk, A.Eremenko, et al. // Int. J. Photoenergy. – 2006. – Vol. 8. – P. 1–6.
25. Петрик І.С. Синтез мезопористих нанорозмірних плівок TiO2/Cu2+ та їх фотокаталітична активність в реакції відновлення йонів Cr(VI) / І.С. Петрик, Н.П. Смірнова, А.М. Єременко, та ін. // Фізика і хімія твердого тіла.– 2012. – Т. 13, №2.– С. 242-246.

26. Колбасов Г.Я. Сенсор для измерения концентрации кислорода в малых объемах биологических жидкостей / Г.Я. Колбасов, В.С. Воробец, Л.В. Блинкова // Сенсорная электроника и микросистемные технологии. – 2011. – Т.2(8), №2. – С.52–55.
27. Botta S. Photocatalytic properties of ZrO2 and Fe/ZrO2 semiconductorss prepared by sol-gel technique / S. Botta, J. Navio, M. Hidalgo, et al. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem.–1999. –Vol. 129.– P. 89–95
28. Smirnova N. Sol-gel processed functional nanosized TiO2 and SiO2-based films for photocatalysts and other applications / N. Smirnova, A. Eremenko, V. Gayvoronskij, et al. // J. Sol-Gel Sci. and Technology – 2004.–Vol. 32.– P. 357–362.

Келип О.О. Синтез, електро- та фотокаталітичні властивості мезопористих плівок діоксиду титану, модифікованого іонами 3d металів (Co, Ni, Mn, Cu) / О.О. Келип, І.С. Петрик, Г.І. Довбешко, В.С. Воробець, Н.П. Смірнова, Г.Я. Колбасов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 261-277.

Нанорозмірні мезопористі плівки і порошки TiO_2, модифікованого іонами перехідних металів (Co, Ni, Mn і Cu), синтезовані темплатним золь-гель методом та охарактеризовані методами РСФА, КР- і оптичної спектроскопії, досліджені їх фотоелектрохімічні властивості. Показано, що допування іонами Co^{n+}, Ni^{n+}, Mn^{n+} і Cu^{n+} приводить до зростання квантового виходу фотоструму та підвищення активності TiO_2 плівок у реакціях електровідновлення кисню і фотовідновлення іонів Cr(VI), що вказує на перспективність їх застосування у сенсорах розчиненого кисню і фотокаталізаторах.

Ключові слова: мезопористі плівки, анатаз, допування, перехідні метали, електрокаталіз, фотокаталіз.

SYNTHESIS OF MESOPOROUS TiO_2 FILMS MODIFIED WITH 3d METAL IONS (Co, Ni, Mn, Cu) AND THEIR ELECTRO- AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

O.O. Kelyp [1], I.S. Petrik [1], V.S. Vorobets [2], G.I. Dovbeshko[3], N.P. Smirnova [1], G.Ya. Kolbasov[2]

[1]Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
[2]Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
[3]Institute of Physic of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
E-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Mesoporous nanosized titania films and powders modified with Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{3+} and Cu^{2+} ions have been produced by templated sol-gel method and characterized by optical spectroscopy, XRD, and BET surface area measurements. Catalytic activity of prepared films in the Cr(VI) anion photoreduction and in the oxygen electroreduction have been tested. After calcinations at 400 °C, XRD patterns showed the anatase nanocrystalline phase formation (8–20 nm). The characteristic bands of Co^{2+} and Co^{3+} in octahedral and tetrahedral oxygen environment registered in diffusion reflectance spectra indicated the formation of Co_3O_4 spinel phase; crystallization of M/TiO_2 powders after heat treatment at 650 °C led to an appearance of absorption bands belonging to Ni^{2+} or Mn^{3+} ions in an octahedral environment due to $NiTiO_3$ and Mn_2O_3 phases formation. Spectral dependences of photocurrent were measured for the TiO_2 and M^{n+}/TiO_2 electrodes produced via coating of M^{n+}/TiO_2 films on Ti substrate to obtain the value of the band gap energy. Photocurrent

quantum yield for all of 1 % M/TiO_2 films is higher than that for undoped TiO_2. The enhancement of photocurrent efficiency of metal doped electrodes indicates that M^{n+} ions addition is beneficial to promote charge separation within mesoporous TiO_2 film and to improve interfacial charge transfer process due to formation of impurity electron levels of 3d-metals in the band gap of titanium dioxide, acting as traps of charge which retard the recombination process.For M/TiO_2 films, the E_g values decrease with the increase of dopant content. That is probably associated with the formation of new phases. Increase in M^{n+} content leads to the cathodic shift of the bottom of conduction band ΔE_{cb} along with E_g decrease. The most significant changes of flat band potential values were observed for Cu-doped samples due to Cu^{2+} ions introduction to the anatase structure and for 5 % Co/TiO_2 that probably related to Co_3O_4 species formation with coexistence of two valence states of dopant ions. As the location of the conduction band is a measure of the reduction power of the photogenerated electrons, we can predict the enhancing of catalytic activity in photoreduction processes. M/TiO_2 (M – Co, Ni, Mn, Cu) electrodes with low dopant content possess high efficiency in electrocatalytic reduction of dissolved oxygen. Polarization curves of TiO_2, TiO_2/Ni^{2+}, $TiO_2/Co^{2+/3+}$, TiO_2/Mn^{3+} electrodes contain only one current wave (oxygen reduction current). It means that reaction proceeds without the formation of an intermediate product H_2O_2. The films doped with 1% transition metals showed a higher electrochemical activity, than undoped samples. With increasing of dopant content up to 5% the decreasing of catalytic activity for all 3d-metals was observed.

Photocatalytic activity of TiO_2 and TiO_2/M^{n+} films has been checked in the processes of Cr(VI) to Cr(III) photoreduction. The films containing 5 w/w % Cu, Mn, Ni, and Co exhibited the higher photoactivity comparing to TiO_2 one. The increase of metal content (>5 %) brought to the gradual decrease in the reaction rate constant. Synthesized covering can be used as effective photocatalysts and sensor elements.

Keywords: mesoporous films, anatase, doping, transition metals, electrocatalysis, photocatalysis.

Поступила в редакцию 19.08.2013 г

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 278-284.

УДК 541.138.3

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С РОДИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ И БЕЗ ПОКРЫТИЯ

Куцый А.В., Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
E-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua

Разработан способ нанесения родиевого покрытия на титановые электроды. Получены поляризационные кривые катодного выделения водорода из 20% раствора серной кислоты (25–55°С) на титановых электродах, покрытых тонкой родиевой пленкой, и на титане без покрытия. Определены и сопоставлены кинетические параметры выделения водорода на исследованных электродах.
Ключевые слова: выделение водорода, перенапряжение, титановые электроды, родиевое покрытие.

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс человечества сопровождается постоянным возрастанием потребления всех видов энергии. В данное время основные потребности в энергии покрываются за счет ископаемых энергоресурсов, которые являются исчерпаемыми. Кроме того, широкое использование нефти, газа и угля приводит к усложнению экологической обстановки на нашей планете. Одним из перспективных направлений в энергетике будущего является создание и развитие водородной энергетики [1]. Электрохимическая технология получения водорода из воды обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими известными технологиями его получения, но требует значительных затрат электроэнергии. Для интенсификации процесса электрохимического разложения воды и снижения затрат электроэнергии на его проведение разрабатываются каталитически активные материалы катодов и анодов. В данной работе выполнены сравнительные исследования закономерностей выделения водорода при электролизе раствора серной кислоты на титановых электродах, поверхностно модифицированных электролитическим родием, и на титановых электродах без покрытия.

Титановые электроды химически устойчивые во многих агрессивных средах, однако, перенапряжение выделения водорода на нем имеет высокое значение [1]. Родий также устойчив во всех кислотах и перенапряжение выделения водорода на нем значительно ниже, чем на титане, однако стоимость родиевых электродов слишком велика [2]. Титановые электроды с родиевым покрытием могут быть достаточно дешевыми и обладать низкими значениями перенапряжения выделения на них водорода.

Нанесение родиевого покрытия на титан затрудено, поскольку на титане существует плотная оксидная пленка. При катодной поляризации титана, сопровождающейся выделением водорода, на поверхности электрода могут образовываться гидриды, а выделяющийся водород растворяется в титане, что является одной из причин его дефектов и трещин [3]. Все это осложняет получение на титане родиевого покрытия, прочно сцепленного с электродной основой.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

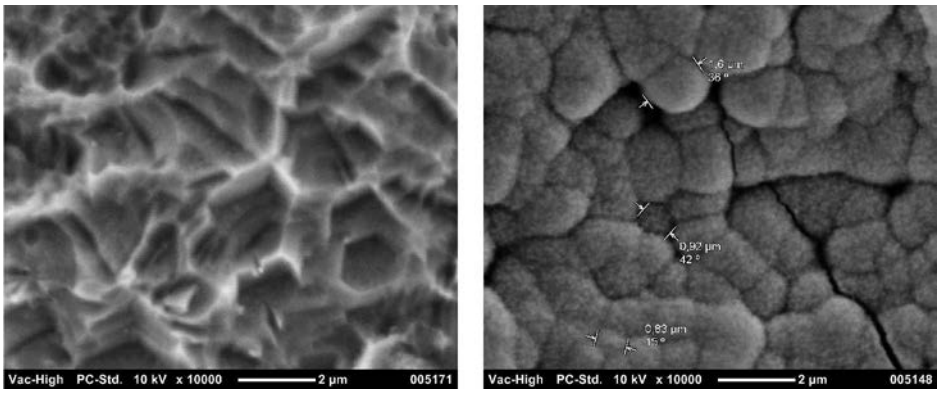
Для модифицирования поверхности титановых (Вт1-0) электродов применили сернокислый электролит родирования с содержанием родия 5 г/л (pH 1.1). Подготовка титановых электродов включала механическую полировку рабочей поверхности, обезжиривание в этиловом спирте и травление в смеси азотной (50 об. %) и фтористоводородной (25 об. %) кислот на протяжении 2–3 минут при комнатной температуре. Состав раствора для травления периодически корректировали добавлением плавиковой кислоты. После травления электроды тщательно промывали дважды дистиллированной водой. Родий осаждали на катодах в течение 20 минут при плотности тока 3 А/дм^2 и температуре электролита 20ºС. Нерабочая поверхность катодов была изолирована полиэтиленом и эпоксидным лаком.

Морфологию поверхности титановых электродов до и после осаждения родиевого покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JCM-5000 (NeoScope). Электрохимические измерения на подготовленных титановых электродах проводили в 20% растворе H_2SO_4 с помощью потенциостата-гальваностата IPC-Pro M, соединенного с компьютером. При этом применили стандартную трехэлектродную электрохимическую ячейку, снабженную термостатирующей рубашкой. Катодное и анодное пространства ячейки были разделены стеклянным фильтром. Для деаэрации католита использовали высокочистый аргон. Требуемую температуру электролита поддерживали с помощью термостата U-4. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновую пластину. Все потенциалы измерены и приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1. приведены микрофотографии поверхности протравленного титанового электрода и титанового электрода с тонким родиевым покрытием. Видно, что размеры отдельных образований на поверхности родиевого покрытия, различимых при увеличении в 10000 раз, составляют 0.83–0.92 мкм, причем поверхность таких образований также является развитой, что позволяет говорить о микро- и наноструктуре поверхности родиевого покрытия. Установили, что морфология поверхности модифицированных электродов зависит от плотности тока и продолжительности осаждения покрытия. Увеличение плотности тока приводит к образованию покрытий с более развитой поверхностью, но более напряженных и хрупких.

На рис. 2 представлены потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода из 20% раствора H_2SO_4 на титане без покрытия и на титане с родиевым покрытием. Видно, что на электродах, поверхностно модифицированных родиевым покрытием, достигнута значительная деполяризация



а *б*

Рис. 1. Микрофотографии поверхности титанового электрода после травления (*а*) и поверхности электролитического родиевого покрытия, нанесенного на титановый электрод (*б*).

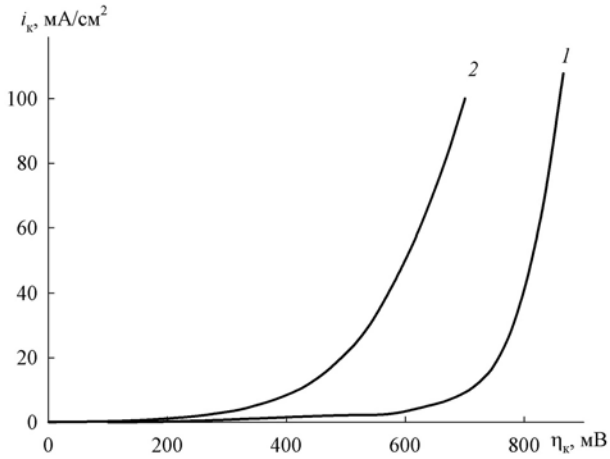
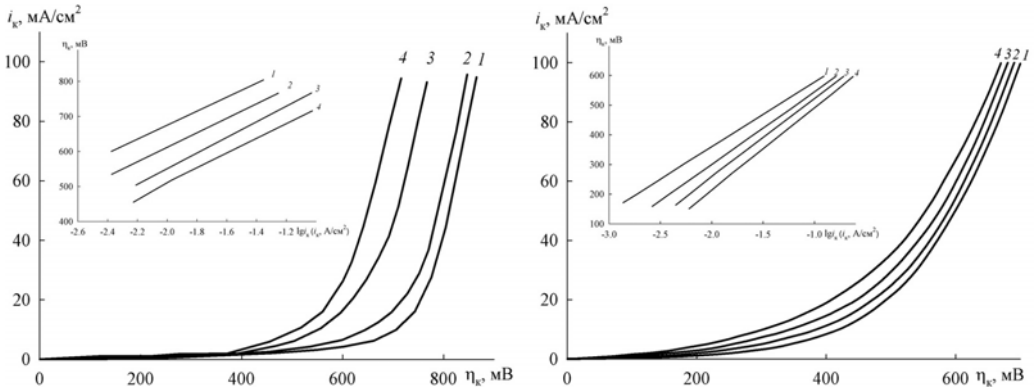


Рис. 2. Потенциодинамические (2 мВ/с) поляризационные кривые выделения водорода из 20 % раствора H_2SO_4 (25°С) на титане без покрытия (*1*) и на титане, покрытом родием (*2*).

выделения водорода. При плотности тока 100 мА/см^2 и температуре 25°С разница перенапряжений выделения водорода на титане без покрытия и на титане, покрытом родием, составляет 160 мВ.

Для детального исследования кинетики выделения водорода на таких электродах были сняты катодные поляризационные кривые при нескольких температурах раствора кислоты в диапазоне от 25 до 55°С и построены в тафелевых координатах (см. рис. 3). Как видно из рис. 3, перенапряжение выделения водорода на обоих электродах уменьшается при увеличении температуры. Угловые коэффициенты ($b_к$) прямолинейных участков поляризационных кривых, полученных на титане без покрытия, изменяются от 199 мВ при 25°С до 215 мВ при 55°С, а значения $b_к$ кривых, полученных на титане с родиевым покрытием, возрастают от 216 мВ при 25°С до 274 мВ при 55°С. Близкие значения коэффициентов $b_к$, характеризующих катодное выделение водорода на титане без покрытия и на титане, покрытом родием, свидетельствует о протекании электродного процесса по одинаковому механизму на обоих исследованных электродах Очевидно, что механизм выделения водорода на этих электродах является сложным, возможно параллельное протекание нескольких процессов. Согласно [3], разряд ионов водорода на не модифицированном титановом электроде может сопровождаться образованием гидридов титана и разрушением его оксидной пленки.



а *б*

Рис. 3. Поляризационные кривые выделения водорода из 20% раствора H_2SO_4 на титане без покрытия (*а*) и на титане с родиевым покрытием (*б*) при температурах (°С): *1* – 25, *2* – 35, *3* – 45, *4* – 55.

Политемпературные поляризационные кривые выделения водорода из раствора кислоты на исследованных электродах использовали для расчета значений реальной энергии активации (A_o) этого процесса при нулевом перенапряжении. Токи обмена (i_o) определили путем экстраполяции прямолинейных участков зависимостей $\eta_к - \lg i_к$ до нулевого значения $\eta_к$. Установили, что значения i_o титанового электрода без покрытия изменяются от $4{,}17 \cdot 10^{-6}$ А/см^2 при 25°С до $4{,}36 \cdot 10^{-5}$ А/см^2 при 55°С, а титановый электрод, модифицированный родиевым покрытием, обладает током обмена, равным $2{,}24 \cdot 10^{-4}$ А/см^2 при 25°С и $1{,}7 \cdot 10^{-3}$ А/см^2 при 55°С. Видно, что значения i_o поверхностно модифицированного электрода почти на 2 порядка

превышают значения i_o электрода без покрытия, что свидетельствует о более высокой каталитической активности модифицированного электрода в реакции катодного выделения на нем водорода.

Значение A_o при выделении водорода на титане без покрытия составляло 66,8 кДж/моль, а при выделении водорода на титане с родиевым покрытием A_o=54,4 кДж/моль. Следовательно, скорость катодного выделение водорода на обоих исследованных электродах лимитируется кинетическими ограничениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Модифицирование поверхности титановых электродов тонким родиевым покрытием позволяет значительно снизить перенапряжение катодного выделения на них водорода из раствора серной кислоты. Значения наклонов тафелевых участков поляризационных кривых выделения водорода на титановых электродах с родиевым покрытием и без покрытия свидетельствуют, что механизм данного электродного процесса на обоих электродах одинаковый и сложный.
2. Сравнение токов обмена исследованных электродов показало, что более высокой каталитической активностью обладает поверхностно модифицированный электрод. Скорость выделения водорода на титановых катодах с родиевым покрытием и без покрытия лимитируется кинетическими ограничениями.

Список литературы

1. Козин Л.Ф., Волков С.В. Современная энергетика и экология: проблемы и перспективы / Л.Ф.Козин, С.В. Волков – Киев: Наукова думка, 2006. – 775 с.
2. Лайнер В.И. Современная гальванотехника / В.И. Лайнер – М.: Металлургия, 1967. – 384 с.
3. Николаева А.Н., Харченко С.Ю., Кудияров В.Н. Накопление и распределение водорода в сплаве Вт1-0 при электролитическом методе насыщения / А.Н. Николаева, С.Ю. Харченко, В.Н. Кудияров // Современные техника и технологии. Сборник трудов XIX международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, Изд-во Томского политехн. унив-та, 2013. – Т. 2. – С. 114–115.

Куций А.В. Закономірності виділення водню з розчину сірчаної кислоти на титанових електродах з родієвим покриттям та без покриття / А.В. Куций, Ф.Д. Манілевич, Л.Х. Козін // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 278-284.

Розроблений спосіб нанесення родієвого покриття на титанові електроди. Одержані поляризаційні криві катодного виділення водню з 20% розчину сірчаної кислоти (25–55°С) на титанових електродах, покритих тонкою родієвою плівкою, та на титані без покриття. Визначені та співставлені кінетичні параметри виділення водню на досліджених електродах.

Ключові слова: виділення водню, перенапруга, титанові електроди, родієве покриття.

REGULARITIES OF HYDROGEN EVOLUTION FROM SULPHURIC ACID SOLUTION ON TITANIUM ELECTRODES WITH RHODIUM COATING AND WITHOUT COATING

Kutsyi A.V., Manilevich F.D., Kozin L.F.

V.I. Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry, NAS of Ukraine
E-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua

The electrochemical technology for hydrogen production has doubtless advantages but this technology requires a lot of electricity. Catalytically active cathodic and anodic materials are developed to intensify the process of electrochemical decomposition of water and to reduce the electric power consumption for its realization. The object of this work is to study the regularities of hydrogen evolution on titanium electrodes the surfaces of which are modified with electrolytic rhodium and on the titanium without rhodium coating in the electrolysis of sulfuric acid solution.

A rhodium sulfate electrolyte containing rhodium 5 g/l (pH 1.1) was used for surface modification of titanium electrodes. Preparation of titanium electrodes included working surface mechanical polishing, degreasing with ethanol and etching in a mixture of nitric (50 vol. %) and hydrofluoric (25 vol. %) acids for 2-3 minutes at room temperature. After etching the electrodes were thoroughly washed with bidistilled water. Rhodium was deposited onto titanium cathodes during 20 min at a current density of 3 A/dm^2 and an electrolyte temperature of 20°C. Non-operating electrode surface was insulated with polyethylene and epoxy resin.

The electrode surface morphology was examined by means of a scanning electron microscope Jeol JCM-5000 (NeoScope). A size of individual features on the surface of modified electrode, discernible at ×10,000 magnification, is 0.83–0.92 μm, but their surface is developed too. It was found that the surface morphology of the modified electrodes depends on the current density and the duration of coating deposition. Increasing the current density leads to the formation of coatings which have a more developed surface, but are more stressed and brittle.

Polarization curves of hydrogen evolution on titanium electrodes with rhodium coating and without coating from 20% H_2SO_4 solution was obtained at several solution temperatures. The slopes of the straight-line sections of the cathodic polarization curves in semilogarithmic coordinates (b_c) vary from 216 mV at 25°C to 274 mV at 55°C for electrode with rhodium coating and from 199 mV at 25°C to 215 mV at 55°C for electrode without coating. Such b_c values are evidence of the complex mechanisms of the investigated electrode process on the both electrodes.

Polytemperature polarization curves were used to calculate the real activation energy (A_o) of the electrode process at the zero overpotential by means of a temperature-kinetic method. Exchange currents (i_o) vary from $2.24 \cdot 10^{-4}$ A/cm^2 at 25°C to $1.7 \cdot 10^{-3}$ A/cm^2 at 55°C for electrode with rhodium coating and from $4.17 \cdot 10^{-6}$ A/cm^2 at 25°C to $4.36 \cdot 10^{-5}$ A/cm^2 at 55°C for electrode without coating. Such i_o values are evidence the higher catalytic activity of the electrode with rhodium coating. Calculated A_o values were 54.4

kJ/mol for electrode with rhodium coating and 66.8 for electrode without coating. These A_o values indicate that the rate of the studied process is limited by kinetic restrictions on the both electrodes.

Keywords: hydrogen evolution, overpotential, titanium electrodes, rhodium coating.

References

1. Kozin L.F., Volkov S.V. *Modern power engineering and ecology: Problems and perspectives*, 775 p. (Naukova Dumka, Kiev, 2006) (in Russian).
2. Liner V.I. *Modern galvanic technique*, 384 p. (Metallurgy, Moscow, 1967) (in Russian).
3. Nikolaev A.N., Kharchenko S.Y., Kudiyarov V.N. Accumulation and distribution of hydrogen in the alloy Bt1-0 at the electrolytic method of saturating, *Modern equipment and technology. Proceedings of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists* (Publishing House of Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2013), V. 2, P. 114 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.08.2013 г.

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

Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 285-292.

УДК 548.736+546.667+54.057

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА ТУЛИЯ(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ

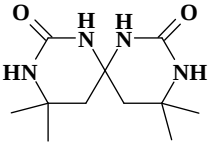
Нетреба Е.Е.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: evgtnu@gmail.com

Впервые синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата тулия(III) $[Tm(NO_3)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)]_2$ (**I**) и определена его структура. Кристаллы (I) моноклинные: пр. гр. $P2_1/c$, a=6,4115(3), b=23,2278(10), c=13,7307(6)Å, β=98,186(4)°, V=2024,02(16)Å^3, $d_{выч}$=2,01 г/см^3, Z=2. Координационное число Tm равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму. Расстояние Tm…Tm в комплексе составляет 9,30Å.
Ключевые слова: тулий(III), бициклические бисмочевины, спирокарбон, биядерный комплекс, структура, РСА.

ВВЕДЕНИЕ

Последнее время одна из бициклических бисмочевин — спирокарбон (Sk) или 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дион вызывает интерес у исследователей различных сфер [1–5]:



.

Спирокарбон обладает рядом ценных биологических свойств [6—9]: низким уровнем токсичности, LD_{50}=3000 мг/кг массы белых мышей, мембранотропностью, способность проходить и накапливаться в цитоплазме лейкозных клеток линий L1210 и CEM-T4 мыши и человека соответственно, также способностью повышать количества белка и снижать крахмалистость в зерне овса, стимулировать каллюсообразование и корнеобразование у растений. В работе [10] показана эффективность применения спирокарбона как стимулятора роста и развития в овцеводстве.

В литературе приводятся синтезы координационных соединений спирокарбона: $MgCl_2 \cdot Sk$, $MgSO_4 \cdot Sk$, $CaCl_2 \cdot Sk$ [11]. Авторами работы [12] изучается комплексообразующая способность спирокарбона и описаны его комплексы: $LiI \cdot Sk \cdot H_2O$, $ZnCl_2 \cdot Sk$, $NbCl_5 \cdot Sk \cdot 2H_2O \cdot (CH_3)_2CO$

Ранее нами были получены и описаны центросимметричные биядерные комплексы Sk: $[Y(NO_3)_2(H_2O)_3Sk]_2(NO_3)_2$ [13], $[La(NO_3)_3(H_2O)_2Sk]_2$ [14],

$[Nd(NO_3)_2(H_2O)_3Sk]_2(NO_3)_2$ [15], $[Pr(NO_3)_2(H_2O)_3Sk]_2(NO_3)_2$ [16], $[Er(NO_3)_3(H_2O)Sk]_2$ [17], $[Ho(NO_3)_3(H_2O)Sk]_2$ [18].

Поэтому синтез координационных соединений данного лиганда, как жесткого основания Льюиса, пояснит более полно химизм взаимодействия Sk с ионами металлов различных групп и подгрупп периодической системы химических элементов.

Цель настоящей работы — синтез координационного соединения нитрата тулия(III) с спирокарбоном и определение его структуры.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез I. Для получения **I** использовали пентагидрат нитрата тулия(III) $Tm(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ («х.ч.»), Sk, полученный по методике [19] и ацетон («ос.ч.»). Для этого 1,59 г (3,6 ммоль) нитрата тулия растворяли в 20 мл ацетона, затем вносили 1,22 г (4,7 ммоль) спирокарбона и 5—10 минут перемешивали на магнитной мешалке. Полученный раствор фильтровали, и выдерживали в неплотно закупоренном стаканчике до формирования кристаллов. Выделившиеся кристаллы бледно-салатового цвета отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход по лиганду ~ 71%.

Элементный анализ проведен на элементном анализаторе EA-3000 фирмы EuroVector (Италия). Для $[Tm(NO_3)_3(H_2O)(C_{11}H_{20}N_4O_2)]_2$ *найдено, %*: C 21,50; H 3,59; N 15,95; *вычислено, %* C 21,54; H 3,62; N 15,99.

ИК спектры лиганда и синтезированного **I** записывали в таблетках KBr на Фурье ИК-спектрофотометре SPECTRUM ONE (PerkinElmer) в области 400—4000 $см^{-1}$.

РСА. Экспериментальный материал для кристалла **I** получен на автоматическом четырехкружном дифрактометре «Xcalibur 3». Структура расшифрована прямым методом по комплексу программ SHELX-97 [20]. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и уточнены по модели наездника с $U_{изо}=nU_{экв}$ несущего атома (n=1,5 для воды и метильных групп, n=1,2 для остальных атомов водорода). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов по F^2.

Основные характеристики эксперимента и параметры элементарной ячейки кристалла **I** при 293(2)К следующие: эмпирическая формула $C_{22}H_{44}N_{14}O_{24}Tm_2$; M=1226,57; λ= 0,71073Å (MoKα); кристаллы моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$; a=6,4115(3), b=23,2278(10), c=13,7307(6)Å, β=98,186(4)°, V=2024,02(16)$Å^3$; Z=2; $d_{выч}$=2,01 г/$см^3$; $\mu(MoK_\alpha)$=4,460 $мм^{-1}$; F(000)=1208; размер кристалла, мм — 0,05x0,05x0,32; область углов θ — 3,00—32,49°; $2\theta_{max}$=58,00°; интервалы индексов отражений $-8\le h\le 7$, $-31\le k\le 29$, $-13\le l\le 17$; число измеренных рефлексов — 13511; число независимых рефлексов — 4720; R_{int} = 0,0435; число рефлексов с $I>2\sigma(I)$ — 3712; число уточняемых переменных — 285; R-фактор ($I>2\sigma(I)$): R_1=0,0357, wR_2=0,0570; R-фактор по всем отражениям: R_1=0,055, wR_2=0,0623; GOOF по F^2 — 1,055; $\Delta\rho_{max}$=0,856 $eÅ^{-3}$; $\Delta\rho_{min}$= , -0,737 $eÅ^{-3}$. Координаты атомов и другие параметры структуры **I** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC 925790; deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

РФА. Для подтверждения чистоты синтезированного образца **I** проведено уточнение по методу Ритвельда порошковой рентгенограммы, дифрактометр Siemens D500, Cu-излучение, графитовый монохроматор на вторичном пучке с использованием результатов монокристального РСА в качестве исходной модели для программы FullProf [21]. Для этого образец **I** после растирания помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом 2×1×0,1 $см^3$ для регистрации дифрактограммы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах соединения **I** и молекул Sk наблюдаются следующие характеристические полосы:

для спирокарбона, ($\bar{\nu}$, $см^{-1}$): 3416 (H–O□H); 3335, 3293, 3218 (N–H); 3075, 2991, 2978, 2932 (C–C, C–H); 1653 (–NH–C=O, амид-I); 1418 (C–NH);

для I ($\bar{\nu}$, $см^{-1}$): 3749 (H–O□H) [22]; 3382, 3362 (N–H); 3008, 2979, 2934, 2888 (C–C, C–H); 1674, 1652 (–NH–C=O, амид-I); 1409 (C–NH); 1386, 1256, 1036, 814 [23–25] (NO_3^-); 542 [25] (Ho←O=C).

При сравнении валентных колебаний ν(–NH–C=O, амид-I) Sk и **I** наблюдается расщепление синглета в дуплет и смещение на 1 $см^{-1}$ в дальнюю область и смещение на 21 $см^{-1}$ в ближнюю область из-за координирования молекулы Sk, а также смещение в ближнюю область ν_s(N–H), ν_{as}(N–H) с 3335, 3293 и 3218 $см^{-1}$ до 3382, 3361 $см^{-1}$, что характерно для аминогрупп при координированном карбониле мочевинного фрагмента [26]. На спектре наблюдается полоса поглощения при 3749 $см^{-1}$, соответствующая валентному колебанию координированной воды. Также присутствуют линии при 1386, 1256, 1036, 814 $см^{-1}$, которые соответствуют координированным по бидентатно-хелатному типу нитрат-анионам.

По данным РСА соединение **I** представляет собой биядерные комплексы состава $[Tm(NO_3)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)]_2$, которые находятся в кристалле в частном положении на центре инверсии. Атом тулия координирован двумя атомами кислорода O(1) и O(2) двух молекул лиганда, связанных между собой операцией симметрии [1-x, -y, 1-z], тремя бидентантными нитрат-анионами и молекулой воды. Координационное число Tm равно 9, координационный полиэдр представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму в основаниях которой лежат атомы O(1), O(2), O(12) и O(3), O(7), O(9). Угол между основаниями призмы составляет 16°, а между средними плоскостями боковых граней 55—70°. Расстояние Tm…Tm в комплексе составляет 9,30Å. Шестичленные гетероциклы находятся в конформации конверт с отклонением атомов C(3) и C(9) от плоскостей остальных атомов цикла на -0,515(6)Å и -0,518(7)Å, соответственно. В такой конформации цикла возникают укороченные внутримолекулярные контакты H(3b)…H(10a) 2,18 и H(5a)…H(9a) 2,11Å (сумма ван-дер-ваальсовых радиусов 2,32Å [27]), (рис. 1А, табл. 1).

Внутри комплекса образована межмолекулярная водородная связь N(1)–H(1)…O(4) (H…O 2,39Å, N–H…O 135°). Между собой комплексы и координированные нитрат анионы связаны в слои параллельные плоскости (0 1 0) за

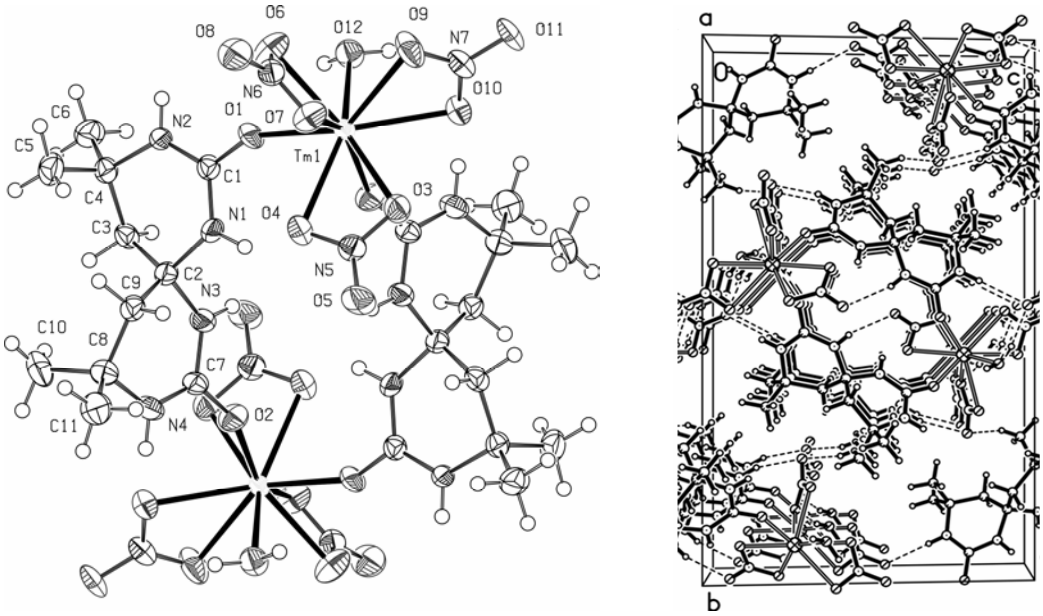
счет множественных межмолекулярных водородных связей O(12)–H(12a)…O(11)^{i} [i: 1-x, 1-y, 2-z] (H…O 1,98Å, O–H…O 160°), O(12)–H(12b)…O(7)^{ii} [ii: 1+x, y, z] (H…O 2,08Å, O-H…O 165°), N(2)–H(2)…O(8)^{ii} (H…O 2,35Å, N–H…O 154°), N(3)–H(3)…O(5)^{ii} (H…O 2,24Å, N–H…O 164°) и N(4)–H(4)…O(11)^{iii} [iii: x, y, -1+z] (H…O 2,21Å, N–H…O 172°) (рис. 1Б).

Таблица 1

Длины связей (Å) и валентные углы (град.) в структуре I*

Угол	ω, град	Угол	ω, град	Связь	d, Å
O(1)Tm(1)O(3)	128,50(11)	N(6)O(7)Tm(1)	97,7(3)	Tm(1)–O(1)	2,224(3)
O(1)Tm(1)O(4)	76,63(11)	N(7)O(9)Tm(1)	96,9(3)	Tm(1)–O(2)^{i}	2,203(3)
O(1)Tm(1)O(6)	70,84(12)	N(7)O(10)Tm(1)	95,5(3)	Tm(1)–O(3)	2,393(3)
O(1)Tm(1)O(7)	100,40(12)	C(1)N(1)C(2)	126,2(4)	Tm(1)–O(4)	2,466(3)
O(1)Tm(1)O(9)	138,31(13)	C(1)N(2)C(4)	126,5(4)	Tm(1)–O(6)	2,493(4)
O(1)Tm(1)O(10)	145,57(11)	C(7)N(3)C(2)	127,2(4)	Tm(1)–O(7)	2,434(3)
O(1)Tm(1)O(12)	75,57(11)	C(7)N(4)C(8)	125,7(4)	Tm(1)–O(9)	2,433(3)
O(2)^{i}Tm(1)O(1)	81,49(12)	O(4)N(5)O(3)	116,0(4)	Tm(1)–O(10)	2,462(3)
O(2)^{i}Tm(1)O(3)	79,20(12)	O(5)N(5)O(3)	121,8(4)	Tm(1)–O(12)	2,336(3)
O(2)^{i}Tm(1)O(4)	76,54(11)	O(5)N(5)O(4)	122,2(4)	O(1)–C(1)	1,261(5)
O(2)^{i}Tm(1)O(6)	151,43(13)	O(6)N(6)O(7)	115,5(4)	O(2)–Tm(1)^{i}	2,203(3)
O(2)^{i}Tm(1)O(7)	145,82(11)	O(8)N(6)O(6)	123,3(5)	O(2)–C(7)	1,255(5)
O(2)^{i}Tm(1)O(9)	128,73(12)	O(8)N(6)O(7)	121,3(4)	O(3)–N(5)	1,273(4)
O(2)^{i}Tm(1)O(10)	77,35(11)	O(10)N(7)O(9)	116,0(4)	O(4)–N(5)	1,267(5)
O(2)^{i}Tm(1)O(12)	85,25(12)	O(11)N(7)O(9)	121,5(4)	O(5)–N(5)	1,218(5)
O(3)Tm(1)O(4)	52,60(10)	O(11)N(7)O(10)	122,5(4)	O(6)–N(6)	1,237(5)
O(3)Tm(1)O(6)	123,77(12)	O(1)C(1)N(1)	119,6(4)	O(7)–N(6)	1,260(5)
O(3)Tm(1)O(7)	73,06(12)	O(1)C(1)N(2)	120,7(4)	O(8)–N(6)	1,224(5)
O(3)Tm(1)O(9)	89,09(13)	N(2)C(1)N(1)	119,7(4)	O(9)–N(7)	1,256(5)
O(3)Tm(1)O(10)	73,49(10)	N(1)C(2)C(3)	107,5(3)	O(10)–N(7)	1,255(5)
O(4)Tm(1)O(6)	103,02(11)	N(1)C(2)C(9)	107,2(4)	O(11)–N(7)	1,234(4)
O(7)Tm(1)O(4)	70,87(11)	N(3)C(2)N(1)	106,5(3)	N(1)–C(1)	1,339(5)
O(7)Tm(1)O(6)	50,73(11)	N(3)C(2)C(3)	107,8(4)	N(1)–C(2)	1,468(5)
O(7)Tm(1)O(10)	112,37(11)	N(3)C(2)C(9)	107,5(4)	N(2)–C(1)	1,307(5)
O(9)Tm(1)O(4)	132,14(13)	C(9)C(2)C(3)	119,6(4)	N(2)–C(4)	1,472(5)
O(9)Tm(1)O(6)	73,02(12)	C(4)C(3)C(2)	117,2(4)	N(3)–C(2)	1,450(5)
O(9)Tm(1)O(7)	71,02(12)	N(2)C(4)C(3)	107,0(4)	N(3)–C(7)	1,346(5)
O(9)Tm(1)O(10)	51,57(11)	N(2)C(4)C(5)	108,7(4)	N(4)–C(7)	1,321(5)
O(10)Tm(1)O(4)	123,23(11)	N(2)C(4)C(6)	108,0(4)	N(4)–C(8)	1,458(6)
O(10)Tm(1)O(6)	122,73(11)	C(3)C(4)C(5)	114,2(4)	C(2)–C(3)	1,533(6)
O(12)Tm(1)O(3)	147,99(11)	C(6)C(4)C(3)	108,3(4)	C(2)–C(9)	1,529(6)
O(12)Tm(1)O(4)	148,64(11)	C(6)C(4)C(5)	110,4(4)	C(3)–C(4)	1,524(6)
O(12)Tm(1)O(6)	81,19(11)	O(2)C(7)N(3)	119,1(4)	C(4)–C(5)	1,525(6)
O(12)Tm(1)O(7)	128,54(11)	O(2)C(7)N(4)	121,6(4)	C(4)–C(6)	1,523(6)
O(12)Tm(1)O(9)	79,06(13)	N(4)C(7)N(3)	119,3(4)	C(8)–C(9)	1,531(6)
O(12)Tm(1)O(10)	75,89(11)	N(4)C(8)C(9)	108,5(4)	C(8)–C(10)	1,520(7)
C(1)O(1)Tm(1)	150,8(3)	N(4)C(8)C(10)	110,7(5)	C(8)–C(11)	1,538(6)
C(7)O(2)Tm(1)^{i}	154,4(3)	N(4)C(8)C(11)	107,5(4)		
N(5)O(3)Tm(1)	97,3(3)	C(9)C(8)C(11)	108,4(4)		
N(5)O(4)Tm(1)	93,9(2)	C(10)C(8)C(9)	113,4(4)		
N(6)O(6)Tm(1)	95,5(3)	C(10)C(8)C(11)	108,2(4)		

*Операция симметрии: i: [1-x, 1-y, 1-z]



А **Б**

Рис. 1. Строение соединения **I** по данным РСА: **А** – строение молекулы **I**, **Б** - общий вид структуры **I**.

Результаты уточнения состава **I** с помощью РФА: получены следующие значения параметров решетки (T=293K): *a*=6,41727(16), *b*=23,2289(5), *c*=13,7204(3)Å, β=98,214(2)°, *V*=2024,26(8) Å^3. Средний размер кристаллитов в порошковом образце составляет 90 нм, микронапряжения практически отсутствуют. Все наблюдаемые линии на рентгенограмме соответствуют основной фазе, примесных линий не наблюдается. Содержание основной фазы в образце составляет 100±1%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезирован центросимметричный биядерный комплекс нитрата тулия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом или спирокарбоном (Sk) с координационным числом 9.
2. Координационный полиэдр в полученном комплексе представляет собой значительно искаженную трехшапочную тригональную призму.
3. Методом прямого рентгеноструктурного анализа определена его структура.
4. На основании ИКС и РСА можно сказать, что за счет особенностей строения спирокарбон имеет мостиковую функцию лиганда и склонен формировать биядерные комплексы, с координированием через C=O мочевинных фрагментов.

Список литературы

1. Mahbub A. Biopharmaceutical studies of spirobishexahydropyrimidine / A. Mahbub, H. Fazal, L. Khalid // Indian Journal of Experimental Biology. – 1992. – Vol. 30. – P. 1181-1183.
2. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону на фізико–хімічні й біохімічні характеристики еритроцитів щурів у нормі та за алкогольної інтоксикації / Л. С. Старикович, К. П. Дудок, Н. О. Сибірна, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, І. Й. Влох, Н. М. Гринчишин // Медична хімія. – 2009. – Т. 11, № 1. – С. 58-62.
3. Дудок К. П. Вплив спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на фізико-хімічні характеристики лігандних форм гемоглобіну in vitro / К. П. Дудок, А. М. Федорович, Т. Г. Дудок, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, А. В. Шкаволяк, Н. О. Сибірна // Біологічні студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 23-34.
4. Старикович Л. С. Дослідження впливу спірокарбону та похідних піролопіримідиндіонів на лейкозні клітини / Л. С. Старикович, М. О. Старикович, О. Н. Речицький, В. А. Єресько, Т. Ю. Косяк, Н. О. Сибірна // Біологічні Студії / Studia Biologica. – 2009. – Т. 3, № 2. – С. 93-98.
5. Дудок К. Роль похідних піролопіримідиндіонів у регуляції фізико-хімічних характеристик гемоглобіну й активності окремих ферментів антиоксидантного захисту крові людей in vitro / К. Дудок, Л. Старикович, О. Речицький, А. Шкаволяк, Н. Сибірна // Вісник Львівського університету. Серія біологічна. – 2012. – Вип. 60. – С. 126-136.
6. Мусатов А.Г. Факторы оптимизации формирования продуктивности растений и качества зерна ярового ячменя и овса / А. Г. Мусатов, А. А. Семяшкина, Р. Ф. Дашевский // Хранение и переработка зерна. – 2007. – № 7. – С. 38-41.
7. Злобин А.И. Морфофизиологические и биохимические изменения у растений ячменя при обработке регуляторами роста: автореф. дис. на получение науч. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / А. И. Злобин. – Москва, 1994. – 18 с.
8. Гуревич А.С. Применение стимуляторов корнеобразования для окоренения черенков декоративных древесных и кустарниковых пород / А. С. Гуревич, В. А. Титов, Э. В. Бабаева и др. // «Интродукция, акклиматизация и культивация растений»: Сб. науч. тр. Калининград: Калининигр. ун-та. – 1998. – С. 30-50.
9. Хрусталева Л.И. Экзогенные регуляторы роста и их влияние на геном растения: автореф. дис. на получение науч. степени докт. биол. наук: спец. 03.00.23 „Биотехнология“ / Л. И. Хрусталева. – Москва, 1994. – 41 с.
10. Козичар М.В. Приемы повышения шерстяной продуктивности овец асканийской тонкорунной породы: автореф. дис. на получение науч. степени канд. с.–х. наук: спец. 06.02.04 „Технологія виробництва продуктів тваринництва“ / М. В. Козичар. – Херсон, 1998. – 16 с.
11. Синтез і дослідження біологічної активності спірокарбону та його комплексних сполук : матеріали VII Всеук. студ. наук. конф. [„Сучасні проблеми природничих наук”], (Ніжин, 21–22 березня 2012 р.) / М–во освіти і науки, молоді та спорту України, Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя. – Н.: Ніжин. держ. ун–т ім. М. Гоголя, 2012. – 112 с.
12. Федоренко А.М. Синтез и исследование комплексных соединений лития, цинка и ниобия с 6,6,6`,6`-тетраметил-4,4`-спиробис(гексагидропиримидиноном-2,2`) / Александр Михайлович Федоренко, Александра Игнатьевна Царева, Михаил Васильевич Повстяной, Н. В. Середюк / Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58, № 7. – С. 519-522.
13. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата иттрия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е. Е. Нетреба // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2012. – № 2(28). – С. 40-47.
14. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата лантана(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е. Е. Нетреба, А. М. Федоренко // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского (Сер. Химия). – 2012. – Т. 25(64), № 4. – С. 255-263.

15. Нетреба Е.Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры координационного соединения нитрата неодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом (спирокарбоном – Sk) / Е. Е. Нетреба // Вісник Харківського нац. ун-ту (Сер. Хімія). – 2012. – Вип. 21(44), № 1026 – С. 319-326.
16. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата празеодима(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е. Е. Нетреба // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского (Сер. Химия). – 2013. – Т. 26(65), № 1. – С. 323-331.
17. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата эрбия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е. Е. Нетреба // Вестник БГУ. Серия 2. – 2013. – № 2. – С. 21-29.
18. Нетреба Е. Е. Синтез и исследование молекулярной и кристаллической структуры биядерного комплекса нитрата гольмия(III) с 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-дионом / Е. Е. Нетреба // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского (Сер. Химия). – 2013. – Т. 26(65), № 2. – С. 239-247.
19. Нетреба Е. Е., Федоренко А. М., Павлов А. А. Синтез и исследование молекулярно–кристаллической структуры 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспиро[5.5]ундекан-2,8-диона (спирокарбона – Sk) // Наук. вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія). – 2011. – № 1(25). – С. 107-115.
20. Sheldrick G. M. Foundations of Crystallography // Acta Cryst., Sect. A. – 2008. – Vol. 64. – P. 112-122.
21. Rodriguez–Carvajal J., Roisnel T. FullProf.98 and WinPLOTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter No.20 (May–August) Summer 1998.
22. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений. – Л.: Ленингр. ун–т, 1983. – 70 с.
23. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 224 с.
24. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Аналитика. Кн. 1. – М.: Высшая шк., 2003. – 557 с.
25. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 284 с.
26. Григорьев А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений. – Л.: ЛГУ, 1977. – С. 84.
27. Зефиров Ю.В., Зоркий П.М. Ван-дер-ваальсовы радиусы и их применение в химии // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, №5. – С. 713-716.

Нетреба Є.Є. Синтез та дослідження молекулярної та кристалічної структури біядерного комплексу нітрату тулію(III) з 4,4,10,10-тетраметил-1,3,7,9-тетраазоспіро[5.5]ундекан-2,8-діоном / Є.Є. Нетреба // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 285-292.

Вперше синтезовано біядерний комплекс празеодиму(III) ($[Pr(NO_3)_2(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)_3)]^+)_2 \cdot 2NO_3^-$ (I) та визначена його структура. Кристали (I) моноклінні: пр. гр. $P2_1/n$, a = 6.5351(3), b = 15.6937(5), c = 21.8019(6) Å, β = 94.744(3)°, V = 2228.32(13) $Å^3$, $\rho_{роз.}$ = 1,85 г/$см^3$, Z = 2. Іон празеодиму координований двома атомами кисню двох молекул ліганду, пов'язаних операцією симетрії [-x,-y +1,-z +1], двома бідентантними нітрат-аніонами і трьома молекулами води. Одна з нітрогруп сполуки знаходиться у зовнішній координаційній сфері металу. Координаційне число празеодиму дорівнює 9.

Ключові слова: празеодим(III), спірокарбон, біядерний комплекс, структура, РСА.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MOLECULAR AND CRYSTAL STRUCTURE OF COORDINATION COMPOUNDS OF THULIUM(III) NITRATE WITH 4,4,10,10-TETRAMETHYL-1,3,7,9-TETRAAZOSPIRO[5.5]UNDECAN-2,8-DION

Netreba Y.

Taurida V.Vernadsky National University, Simferopol, Ukraine
E-mail: evgtnu@gmail.com

Structure of first synthesized binuclear complex $[Tm(NO_3)_3(C_{11}H_{20}N_4O_2)(H_2O)]_2$ (**I**), its structure was determined by means of X-Ray diffraction study. Crystals are monoclinic: sp. gr. $P2_1/c$ *a=6,4115(3), b=23,2278(10), c=13,7307(6)Å, β=98,186(4)°, V=2024,02(16)Å*^{3}, d_{calc}=2,01 g/cm^3, Z=2. Coordination number of thulium is 9, its coordination polyhedron is a distorted three capped trigonal prism. The Tm…Tm distance in binuclear complex is 9,30Å. Thulium atom is coordinated with two oxygen atoms O (1) and O (2) two molecules of ligand linked symmetry operation [1-x,-y, 1-z], three bidentate nitrate anions and water molecules. The angle between the base of the prism is 16°, and between the middle planes of the side faces 55-70°. Six-membered heterocycles are envelope conformation deviation atoms (3) and C (9) of the other ring atoms planes at -0,515(6)Å and -0,518(7)Å, respectively. Inside the complex is formed by intermolecular hydrogen bond N(1)–H(1)...O(4) (H...O 2,39Å, N–H...O 135°). Between a coordinated complexes and nitrate anions bound in layers parallel to the plane [0 0 1] by intermolecular hydrogen bonding of multiple O(12)–H(12a)...O(11)^{i} [i:1-x,1-y,2-z] (H...O 1,98Å, O–H...O 160°), O(12)–H(12b)...O(7)^{ii} [ii:1+x,y,z] (H...O 2,08Å, O–H... O 165°), N(2)–H(2)...O(8)^{ii} (H...O 2,35Å, N–H...O 154°), N(3)–H(3)... O(5)^{ii} (H...O 2,24Å, N–H...O 164°) and N(4)–H(4)...O(11)^{iii} [iii:x,y,-1+z] (H...O 2,21Å, N–H...O 172°). To confirm the purity of the synthesized sample **I** carried by Rietveld refinement of X-ray powder: *a=6,41727(16), b=23,2289(5), c=13,7204(3)Å, β=98,214(2)°, V=2024,26(8)Å*^{3}. The average crystallite size in the particulate sample is 90 nm, almost no microstresses. All the observed lines correspond to the X-ray main phase impurity lines are observed. The content of the main phase of the sample was 100 ± 1%.

Keywords: thulium(III), bicyclic urea, spirocarbone, binuclear complex, structure, XRD, Rietveld, XRF.

Поступила в редакцию 18.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 293-300.

УДК 541.138.3

О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ АЛЮМОСИЛИКАТ–ВОДА

Першина Е.Д.

Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: katherinepersh@gmail.com

Показана возможность реализации суспензионного электрода в водных суспензиях щелочных и кислых бентонитов, которая позволяет управлять электропроводящими и редокс свойствами минералов. Установлена высокая окислительная активность такой электрохимической системы. Обнаруженная активность является следствием реализации электрокаталитических эффектов, связанных с гидролитическими реакциями и диссоциативной адсорбцией воды и кислорода на частицах суспензии, и повышающих долю свободных протонов и активных форм кислорода.
Ключевые слова: суспензионный электрод**,** электрокатализ, электровосстановление кислорода, алюмосиликат, бентонит, вода.
PACS numbers: 82.45.-h, 82.47.-a

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире наблюдается дефицит воды, пригодной для подержания основных жизненных функций живых организмов из-за постоянного увеличения ее потребления. Такая тенденция диктует создание новых эффективных способов очистки и обеззараживания воды с низкими затратами энергии. Одним из актуальных направлений таких исследований является электрохимическая генерация активных окислителей непосредственно в реакционной среде [1]. Для реализации подобных методов необходимы каталитические системы активные в реакциях восстановления кислорода. Традиционно для решения поставленных задач используются электроды-катализаторы на основе многокомпонентных композиционных систем платины или палладия с включением переходных 3-d металлов. Однако они проявляют достаточно низкую активность на фоне высоких энергозатрат [2, 3]. Поэтому привлекательными становятся суспензионные системы, в которых наблюдаются явления разряда емкости частиц суспензии при столкновениях с поляризующимся от внешнего источника электродом, как в равновесных, так и в неравновесных условиях. При хорошем контакте с токосъемником частицы суспензии успевают принять потенциал электрода, что приводит к многократному увеличению тока обмена и резкому возрастанию концентрации электрохимически генерируемых продуктов [4].

Поэтому целью работы было получение и математическое описание электрохимических суспензионных систем на основе природных алюмосиликатов в реакции восстановления кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В эксперименте использовались водные суспензии природного (Дашуковского месторождения (Украина): глина бентонитовая $С4Т_2К$, ГОСТ 28177-89, размер частиц менее 100 мкм) и модифицированного бентонита в дистиллированной воде. Модификацию бентонита проводили разбавленной H_3PO_4 до pH≈3. Бентонит являлся дисперсной фазой в 1, 0,5 и 0,1% водных суспензиях, которые приготовлялись с использованием орбитального миксера IKA MS 3 Basic (Германия). В качестве среды использовалась бидистиллированная вода, которая проходила дегазацию кипячением в течение 2,5–3 ч с обратным холодильником, выполненным из тефлона, затем охлаждалась до 20±2 ^{0}С и насыщалась кислородом воздуха барботажем втечение 2–3 ч.

Электрохимические характеристики водных суспензий изучали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии импеданса на инертных платиновых электродах. Вольтамперные характеристики суспензий снимали на потенциостате ПИ-50-1 со скоростью развертки 10 мВ/с в стационарных условиях, а также при протоке жидкости со скоростью 6 см/с. Развертку осуществляли по циклу: в анодную сторону до +0,8 В относительно стационарного потенциала $E_{ст}$, а затем – в катодную до –0,6 В относительно $E_{ст}$. В качестве рабочего электрода использовался микрозонд для сканирования суспензионных систем, который размещался на изолированном токоподводе с плотно подведенным капилляром хлорсеребряного электрода сравнения. Зонд выполнен в виде Pt-сферы с диаметром 1,1 мм. Используемая конструкция позволила устранить омические потери в разбавленных растворах. Значения потенциалов приведены в шкале водородного электрода.

Электропроводность растворов определяли по спектрам импеданса. Они получены на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV, the Netherlands, оснащенном модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Образцы помещали в симметричную ячейку с платиновыми электродами площадью по 4 см^2 на расстоянии 1 см. Измерения проводили в диапазоне частот от 0,001 Гц до 1,0 МГц с амплитудой одиночного импульса ±5 мВ. Управление модулем осуществлялось программами Autolab 4.7 с обработкой данных в пакете ZView 2.0 методом комплексных амплитуд. Изменение энергетических характеристик рассчитано по модельным эквивалентным схемам спектров импеданса исследуемых систем.

Размер частиц суспензии определялся седиментационным анализом. Расчет размера частиц проводился по уравнению: $r = \sqrt{KH/\tau}$, где $K = 9\eta/2g(\rho - \rho_0)$ – постоянная, зависящая от свойств частицы и дисперсионной среды, r – радиус частицы, H – высота столба суспензии, τ – время, η – вязкость дисперсионной среды, ρ и ρ_0 – плотность воды и частиц бентонита. Плотность природного бентонита составила – 1,985 г/см^3, модифицированного – 1,910 г/см^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установленный средний размер элементарных частиц суспензии от 4 до 6 мкм, что намного больше толщины приграничного слоя электролита, который составляет примерно 0,1–2 мкм [4]. В этом случае частицы "зависают" в потоке электролита. В

таких суспензиях заряжение частиц на токосборнике протекает намного быстрее, чем перенос в объеме , $t_c >> t_d$, и тесно связано со стадией взаимного обмена частиц зарядами, $t_c \cong t_i$. При хорошем контакте с токосъемником частицы успевают принять потенциал электрода, и в этом случае суспензионный электрод работает как обычный электрод с током обмена, увеличенным в $g\sigma/S$ раз. где g – навеска порошка суспензии, σ удельная поверхность порошка, S – рабочая поверхность токосъемника. Такая зависимость характерна для частиц суспензии, обладающих металлическим типом проводимости.

В суспензиях полупроводящих частиц, какими по своей природе являются алюмосиликаты, возможна реализация двух типов проводимости (электронного или протонного) при условии активного участия среды (воды) в процессе заряжения поверхности. С другой стороны, если частицы суспензии при столкновении с электродом принимают равновесный потенциал, что происходит при многократном превышении времени столкновения с собственно электрохимической реакцией, гальваностатический переход становится не возможным [4, 5]. Для устранения этого эффекта необходимо применение стационарного гидродинамического режима ($\tau = const$), в котором связь между током и перенапряжением приобретает линейный характер при любых значениях $\overline{\Delta\varphi}$. Таким образом, в суспензиях алюмосиликатов возможно ожидать реализацию суспензионного протонного электрода при выполнении следующих условий: 1 – дисперсная фаза должна активно взаимодействовать с водой с образованием протонов; 2 – материал дисперсной фазы должен обладать высокой удельной поверхностью; 3 – для ускорения времени заряжения частицы дисперсной фазы необходимо наличие стационарного гидродинамического режима.

Применяя теорию полупроводникового электрода [6] к исследуемым суспензионным системам, уточним механизм заряжения суспензионной частицы в присутствии электролитов и растворенного кислорода. В результате получаем следующую схему заряжения частиц суспензии (схема 1): 1 – заряжение при столкновениях с поляризующимся от внешнего источника электродом; 2 – заряжение в результате обмена между адсорбированными ионами на поверхности частицы суспензии; 3 – перенос зарядов к адсорбированным молекулам и ионам на поверхности частицы. Все процессы заряжения обратимы и находятся в постоянном взаимодействии. Поэтому средний заряд, приобретаемый всей суспензией при одном эффективном соударении с учетом стадий разряда–ионизации на поверхности частицы:

$$\overline{\Delta q_i} = \sum_i \overline{\Delta q_i} \qquad (1)$$

где i=7 в соответствии со схемой, должен увеличиться минимум в 7 раз, при условии совпадения зарядов электрода и заряженных частиц у поверхности электрода и будет зависеть от структуры адсорбционного слоя на поверхности частицы и собственно от площади этой поверхности. Зависимость от площади

поверхности приводит к выводу, что чем больше площадь поверхности, тем меньше должна быть концентрация дисперсной фазы.

В соответствии с теорией суспензионного электрода [5], увеличение силы тока в дисперсной фазе возможно при условии малых значений диэлектрической проницаемости суспензий

$$I_m = \rho_m^{-1}(dE_m / dx - (dE_s / dx)(\varepsilon^{1/3} - 1)\varepsilon^{1/3}) \qquad (2)$$

где ρ_{m}^{-1} – удельная электропроводность, dE_m/dx - изменение потенциала дисперсной фазы, E_s/dx – изменение потенциала единичной частицы суспензии, ε - диэлектрическая проницаемость суспензии.

В случае гидролиза поверхности алюмосиликата диэлектрическая проницаемость среды резко снижается [7], а присутствие растворенного кислорода приводит в действие силы зеркального изображения.

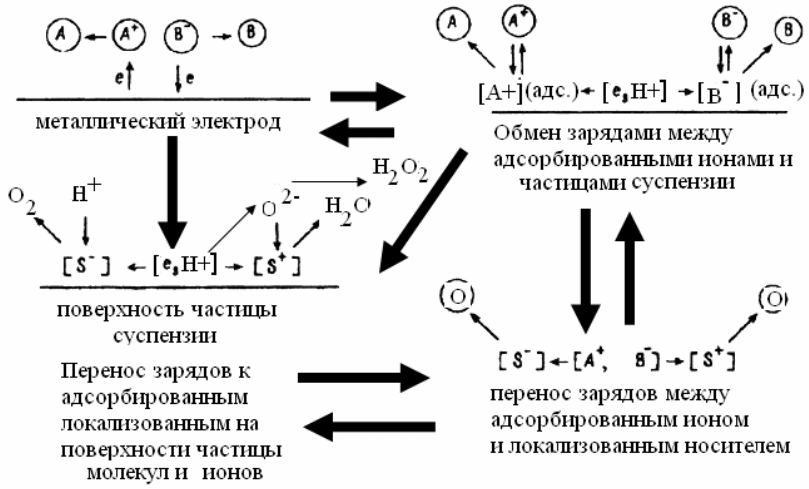


Схема 1. Схема формирование суспензионного электрода в системе алюмосиликат \вода.

Учитывая расстояние λ, на которое выталкиваются ионы от поверхности воды в объем силами зеркального изображения, получаем зависимость:

$$\left(\varepsilon^{1/3} - 1\right)\varepsilon^{1/3} = \frac{4kT\lambda}{e^2 Z_i^{\,2}} \qquad (3)$$

где eZi – заряд иона, *k*- постоянная Больцмана; *T* – абсолютная температура.
При подстановке уравнения 3 в 2 получаем:

$$I_m = \rho_m^{-1}\left(dE_m \Big/ dx - \left(dE_s/dx\right)\frac{4kT\lambda}{e^2 Z^2{}_i}\right) \qquad (4)$$

Полученная зависимость показывает влияние границы раздела вода/кислород на силу тока в дисперсной фазе, и влияние заряда и природы ионов на его величину. При этом диэлектрическая проницаемость среды уже не влияет на величину силы

тока на поверхности дисперсной фазы. А это значит, что стадия заряжения проходит на расстоянии действия поверхностных сил и в ней активно участвуют ионы. В условиях гидролиза поверхности алюмосиликата такими ионами будут H^+ и OH^-. Таким образом варьирование этих ионов у поверхности алюмосиликата позволит повышать токовую компонетну либо в катодном, либо в анодном пространстве, то есть усиливать или ослаблять реакции восстановления кислорода.

Если предположить ряд последовательных столкновений в одномерной цепочке частиц (схема 1) при поляризации вдали от равновесия, то в этом случае можно использовать ступенчатую зависимость, описывающую распределение потенциала дисперсной фазы E_m по координате линий тока с учетом величины действия поверхностных сил:

$$\rho_m = 0.446 \frac{4kT\lambda}{e^2 Z_i^{\ 2}} / U_p C \qquad (5)$$

где U_p – скорость движения частицы суспензии, С – емкость двойного электрического слоя на поверхности частицы.

Полученная зависимость указывает на образование слоя, в котором существуют агрегаты частиц, участвующие в движении и переносе заряда как единое целое.

В соответствии с предложенным механизмом и с учетом того, что основным носителем заряда будет протон, следует ожидать возрастания анодных токов в подобных системах. Это предположение было подтверждено вольт-амперометрическими исследованиями (рис. 1) разбавленных суспензий природного (pH≈8) и модифицированного бентонитов (pH≈3) в интервале температур от 17 до 35 ^{0}C, в которых анодные токи в модифицированном образце возрастали более чем в 2 раза, что находится в соответствии с уравнением 4, а также наблюдалось смещение стационарных потенциалов в анодную сторону с одновременным возрастанием предельных анодных токов (рис. 2).

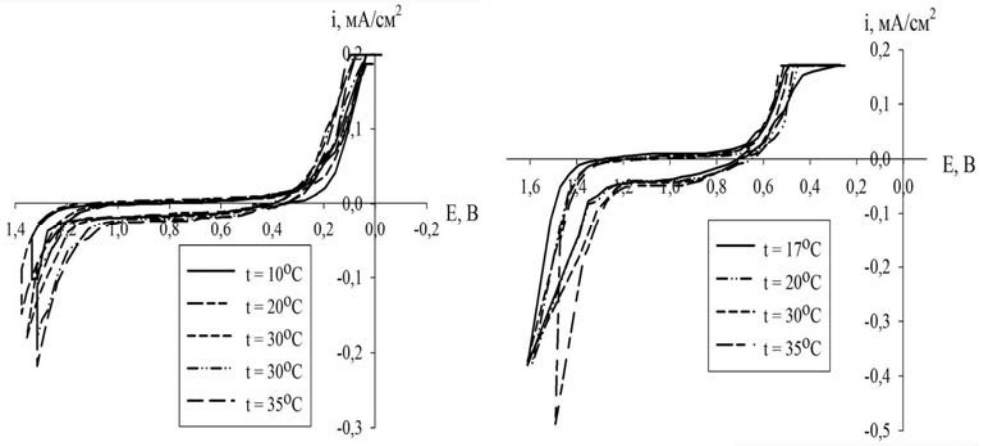


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы 0.5% суспензии алюмосиликата $C4T_2K$ (pH 7,8) (а) и фосфатированного алюмосиликата $C4T_2K$ (pH 4) (б) при различных температурах.

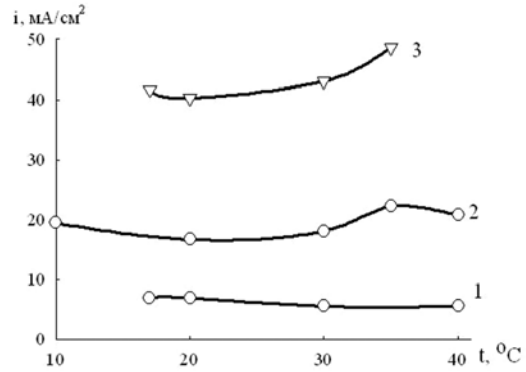


Рис. 2. Зависимость предельных токов генерации активных форм кислорода в различных системах от температуры. 1 – дистиллированная вода, 2 – 0,5% суспензия алюмосиликата, 3 – 0,5% суспензия модифицированного алюмосиликата

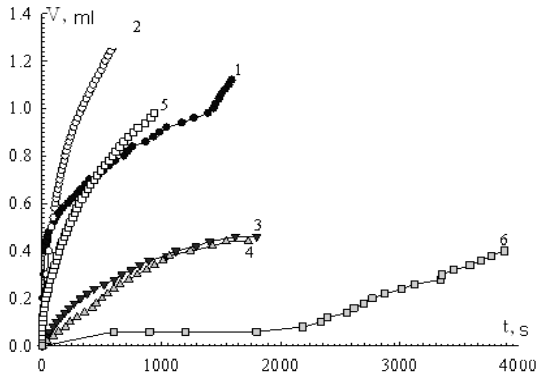


Рис. 3. Кинетика распада 3% раствора H_2O_2 в суспензиях алюмосиликатов при УФ-облучении: 1 – 0,5% суспензия бентонита pH 8 безУФ; 2 – 0,5 % суспензия бентонита (pH=8) при УФ; 3 – 0,5 % модифицированного бентонита (pH=3) без УФ, 4 – 0,5 % модифицированного бентонита (pH =3) с УФ; 5 – УФ распад 3% водной H_2O_2; 6 – распад 3% H_2O_2 без УФ.

Одной из характеристик суспензионного электрода в рассмотренной схеме служит диссоциативная адсорбция, которая одновременно может рассматриваться в качестве активационной компоненты при каталитической реакции на поверхности частицы суспензии. Дисперсная фаза каталитически активна в реакциях распада или образования пероксида водорода. Протоны, адсорбированных на поверхности частиц, и подвижные электроны также определяют и фотохимическую активность системы (рис. 3). Таким образом, суспензионный электрод является и каталитической системой, которая может эффективно использоваться для электрохимического получения активных окислителей и восстановителей непосредственно в реакционной среде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования доказали возможность реализации суспензионного электрода в суспензиях щелочных и кислых бентонитов и возможность управления электропроводящими и редокс свойствами минералов. Установлено, что высокая окислительная активность является следствием реализации электрокаталитических эффектов, связанных с гидролитическими реакциями и диссоциативной адсорбцией воды и кислорода на частицах суспензии, что повышает долю свободных протонов и активных форм кислорода.

Список литературы

1. Корниенко В.Л. Электросинтез в пористых гидрофобизированных электродах / В.Л. Корниенко, Г.А. Колягин // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. № 5. – С. 129–136.
2. Пирский Ю.К. Кислородсодержащие комплексные соединения 3d металлов как прекурсоры электрокатализаторов восстановления кислорода / Ю.К. Пирский, В.С. Кублановский // Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та – 2008. № 15. – С. 82–87.
3. Пирский Ю.К. Синтез и формирование активных центров кислородных электрокатализаторов содержащих углерод, азот и 3d-металл / Пирский Ю.К. // Вопросы химии и химической технологии, 2011, № 4(2). – С. 126–128.
4. Лосев А.В. Суспензионный и псевдоожиженный электрод / А.В. Лосев, О.А. Петрий // в сб.: Итоги науки и техники, Электрохимия. – 1979. – Т. 14. – С. 120–167.
5. Oman S.F. Electrode Potential in Suspensions Interpreted as a Mixed Potential / S.F. Oman.// Acta Chim. Slov. – 2004. – Vol. 51. – P. 189−201.
6. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина. – М. : Химия, Колос, 2006. – 623 с.
7. Pershina K.D. Conductivity of aqueous Suspensions of Alumosilicates / K.D. Pershina, V.V. Kokhanenko, L.N. Masluk [et al.] // Surface Engineering and Applied Electrochemistry.– 2011 .– Vol. 47, No. 5. – p. 441–445.

Першина К.Д. Про можливість формування суспензійного електроду в системі алюмосилікат-вода. / К.Д. Першина // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 293-300.

Показана можливість реалізації суспензійного електроду у водних суспензіях лужного і кислого бентоніту, яка дозволяє управляти електропровідними і редокс властивостями мінералів. Встановлено висока окислювальна активність такої електрохімічної системи, котра є наслідком реалізації електрокаталітичних ефектів, пов'язаних з гідролітичними реакціями і диссоціативною адсорбцією води і кисню на частках суспензії, що підвищує долю вільних протонів і активних форм кисню.

Ключові слова: суспензійний електрод, електрокаталіз, електровідновлення кисню, алюмосилікат, бентоніт, вода.

ON POSSIBILITY OF SLURRY ELECTRODE FORMATION IN THE ALUMOSILICATE – WATER SYSTEM

Pershina K.D.

Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine
e-mail: katherinepersh@gmail.com

Today's world there is a shortage of water suitable for borrowing the basic life functions of living organisms, due to the constant increase in its consumption. This trend dictates

the creation of new and effective methods of purification and disinfection of water with low energy costs. One of the important areas of research is the electrochemical generation of active oxidant directly into the reaction medium [1]. To implement these methods catalytic systems active in the reduction of oxygen are necessary. Traditionally, for this task electrodes - catalysts are used. They represent multicomponent composite systems based on platinum or palladium, with the inclusion of 3-d transition metals. However, they exhibit a sufficiently low activity and need high energy consumption [2, 3].

The possibility of slurry electrode formation in aqueous suspensions of alkaline and acid bentonite was shown. Such electrode is implemented by reacting between the surface of the alumosilicate and water in the presence of a metal electrode (Pt). Pt electrode has only a charging function. The total potential of such system can be considered to be a sum of stages of potentials formation wherein the adsorption, ionization and redox reaction step occur. The theory of formation of a slurry electrode in aqueous suspensions of alumosilicates with a high proton mobility is proved. Installed dependence shows influence of the water / oxygen interface, the charge and the nature of the ions on the magnitude of electric current in the dispersed phase. Mathematically is proven, that the dielectric constant of the medium has no influence on the current at the surface of the dispersed phase. This means that the step of charging takes place at a distance of surface forces action and to participate. This action is carried out with the participation of actively H^+ and OH^- ions. Thus the variation of these ions at the surface of alumosilicates will increase the electric current or in the cathode or the anode media, therefore it will be strengthen or weaken the oxygen reduction reaction. Based on this approach, a scheme of slurry electrode implementation proposed.

In accordance with the proposed mechanism and taking into account that the main charge carrier is a proton, increasing anode current in such systems could be expected. The expected effect is fixed experimentally using voltammetry. One of the characteristics of the suspension electrode is the dissociative adsorption, which also may be considered as activation of the catalyst components in the reaction on the surface of the suspension particle. Thus, the suspension electrode is an active catalyst system, which can be effectively used for the electrochemical production of active oxidizing and reducing agents directly into the reaction medium.

This study demonstrated the feasibility of a suspension electrode in suspensions of alkaline and acid bentonite, which permits management of conductive and redox properties of minerals. Found that a high oxidative activity is a consequence of the electrocatalytic effects associated with hydrolytic reactions, and the dissociative adsorption of oxygen and water on the particles of slurry, which increases the proportion of free protons and reactive oxygen species.

Поступила в редакцию 23.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 301-312.

УДК 621.762+546.831+541.4

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, КОНСОЛИДИРОВАННОЙ ИЗ НАНОПОРОШКА

Приседский В.В., Погибко В.М.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
Научно-технологический центр «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина
E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Компактные поликристаллические образцы цирконата-титаната свинца (ЦТС) получены спеканием нанокристаллического ($d_{ср}$=25 нм) порошка $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, синтезированного термическим разложением оксалатного прекурсора. Консолидированная из нанопорощков пьезокерамика ЦТС спекается при более низких (на 300–350 ºС) температурах и имеет более высокие (на 25–45%) диэлектрические и пьезоэлектрические свойства по сравнению с образцами, полученными по традиционной керамической технологии. Повышение свойств связано с формированием в консолидированных образцах двухуровневой зереной микроструктуры. Нанокристаллиты, разделенные малоугловыми границами, объединяются в значительно более крупные микрокристаллические зерна, разделенные большеугловыми границами, что способствует увеличению подвижности сегнетоэлектрических доменных стенок.
Ключевые слова: нанопорошок, консолидация, спекание, пьезокерамика, цирконат-титанат свинца, электрофизические свойства.
PACS: 81.07. ±b

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим высоким электрофизическим свойствам твердые растворы ЦТС [1, 2] на протяжении десятков лет составляют основу наиболее широко применяемых сегнето- и пьезокерамических материалов. Ниже сегнетоэлектрической температуры Кюри T_C они обладают нецентросимметричной перовскитовой структурой и многие свойства обнаруживают максимум в области морфотропной фазовой границы (вблизи состава $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O_3$), на которой при изменении соотношения Ti/Zr происходит переход от тетрагонального к ромбоэдрическому искажению элементарной ячейки.

Величина T_C свободных частиц нанопорошков перовскитовых оксидов снижается с уменьшением размера кристаллитов $d_к$, свидетельствуя о подавлении сегнетоэлектрического состояния в нанодиапазоне [3–6]. В этом же направлении усиливается релаксорный характер, в частности, размытие температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε [4–6]. По данным [4] критический размер $d_к$, отвечающий полному подавлению сегнетоэлектрических свойств в порошках $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$, лежит около 40 нм при комнатной температуре. Особое значение эта проблема имеет для разработки наноконденсаторов для сверхминиатюрных устройств записи информации [7].

Менее изучены свойства наноструктурной керамики ЦТС, консолидированной из нанокристаллических порошков. На образцах $Pb(Ti_{0,47}Zr_{0,53})O_3$, полученных золь-гель методом и консолидированных спеканием, отмечается рост относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ при уменьшении размера кристаллитов от 150 до 40 нм [4]. В работе [8] изучены основные сегнето- и пьезоэлектрические свойства образцов $Pb(Ti_{0,50}Zr_{0,50})O_3$, полученных горячим прессованием нанокристаллических порошков со средним размером исходных частиц 30 нм: $\varepsilon/\varepsilon_0$(300 K)=1100; остаточная поляризация P_R=0,25 Кл/м^2; коэффициент электромеханической связи k_p=0,5; пьезомодуль d_{33}=180 пКл/Н [16]. Эти результаты близки к свойствам образцов ЦТС, полученных по традиционной технологии твердофазного синтеза. В отличие от пленочных сегнетоэлектрических изделий, возможности выигрыша в свойствах на наноструктурных объемных образцах остаются неясными.

В настоящей работе компактная наноструктурная пьезокерамика ЦТС составов $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O_3$ и $Pb(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O_3$+0,007 MnO_2 получена консолидацией нанокристаллического порошка ($d_к$=25 нм), изучены кинетика спекания и роста зерен в образцах, микроструктура и электрофизические свойства консолидированной керамики.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Нанокристаллические порошки ЦТС получены термическим разложением оксалатного прекурсора [9, 10]. Порошкообразный образец синтезированного [10] оксалатного прекурсора $Pb[(Ti_{0,48}Zr_{0,52})O(C_2O_4)_2]\cdot 4H_2O$ размещали слоем толщиной 4 мм в аллундовом тигле и помещали в печь с силитовыми нагревателями КО-14. Термический режим включал нагрев со скоростью 15°С/мин до 370°С, изотермическую выдержку при 370°С в течение 45 мин, затем быстрый нагрев в высокоградиентном температурном поле от 370 до 750°С, выдержку 45 мин при максимальной температуре 750°С, а затем охлаждение с печью.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 в отфильтрованном Cu-K_α излучении. Средний размер кристаллитов $\langle d_к \rangle$ определяли как диаметр областей когерентного рассеяния (ОКР) из величин уширения рентгеновских рефлексов по уравнению Шеррера: $\langle d_к \rangle = K_{hkl}\cdot\lambda/(2\beta\cdot\cos\theta)$, где K_{hkl} – постоянная Шеррера; λ – длина волны рентгеновского излучения; β – истинное физическое уширение рентгеновского пика на половине его высоты; θ – угол отражения.

Морфологию и размер частиц порошков исследовали на трансмиссионном электронном микроскопе (ТЭМ) JEM 200A (JEOL) и сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL TSM-T30. Кривые усадки материала при спекании снимали на дилатометре DIL 402 PC.

Диэлектрические свойства (ёмкость, проводимость и диэлектрические потери**)** порошков и керамических образцов изучали на измерителе LCR типа Е 7-8 на частоте 1 кГц и выходном напряжении менее 1 В. Пьезоэлектрические свойства измеряли методом резонанса-антирезонанса на образцах в виде дисков $\varnothing$ 20 × 1 мм на частоте 1 кГц. Образцы поляризовали в полиэтилсилоксановой жидкости в поле

4 кВ/мм при 120–150ºС в течение 30 мин, после чего охлаждали в поле до комнатной температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены электронномикроскопические (ТЭМ) снимки нанокристаллического порошка ЦТС состава $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$+0,7 мол.% MnO_2, синтезированного путем термолиза оксалатного прекурсора (45 мин. обжига при максимальной температуре 750ºС). Для съемки порошок свободно засыпали на напыленную углеродную подложку. Частицы достаточно однородны по размеру, средний размер (по методу хорд) составляет $<d_к>$=23 нм, а форма в большинстве случаев близка к эквиаксиально-полиэдрической.

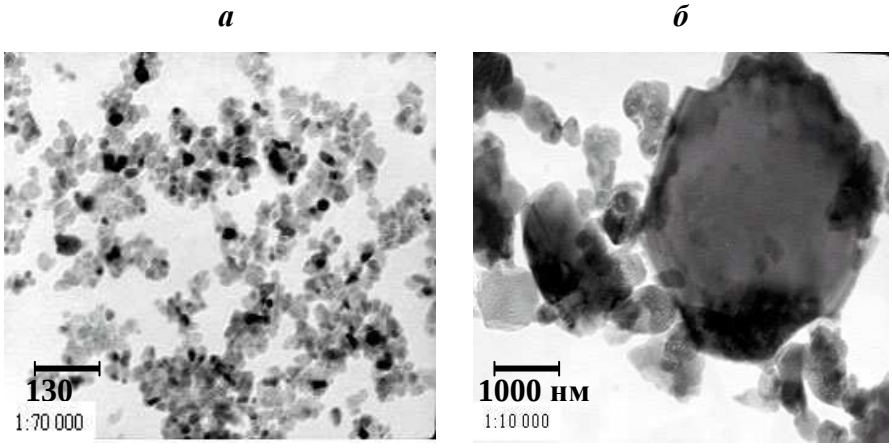


Рис.1. Электронномикроскопические снимки порошков ЦТС, синтезированных из оксалатного прекурсора (*а*) и традиционным керамическим методом (*б*).

По данным РФА синтезированный нанокристаллический порошок – однофазный перовскит. Средний размер кристаллитов (ОКР) по измерениям уширения рентгеновских рефлексов равен 25 нм, что близко к результатам ТЭМ.

Из синтезированного порошка формовали и спекали керамические изделия в виде дисков ∅ 10×(1–1,5) мм. Высокая дисперсность, однородность по размеру и значительная межчастичная адгезия создают значительные препятствия при формовании нанокристаллических порошков. Как видно из кривых прессования (рис.2), общая пористость θ нанокристаллического порошка, спрессованного без связки под давлением 300 МПа, остается выше 45%, а такие прессовки легко рассыпаются. Для сравнения, пористость прессовки керамической шихты ЦТС по традиционной технологии при том же давлении составляет 25%. Для получения удовлетворительных результатов на стадии формования потребовался подбор жидких связок на основе ПАВ, обеспечивающих скольжение и вращение нанокристаллитов, а также повышение давления прессования выше 600 МПа. Лучшие результаты получили, используя комплексную связку на основе растворов дибутилсебацината (ДБС) и поливинилбутираля (ПВБ) в ацетоне.

Дилатометрические кривые линейной усадки (рис. 3), свидетельствуют о значительном снижении температуры спекания нанокристаллического порошка ЦТС по сравнению с традиционной технологией.

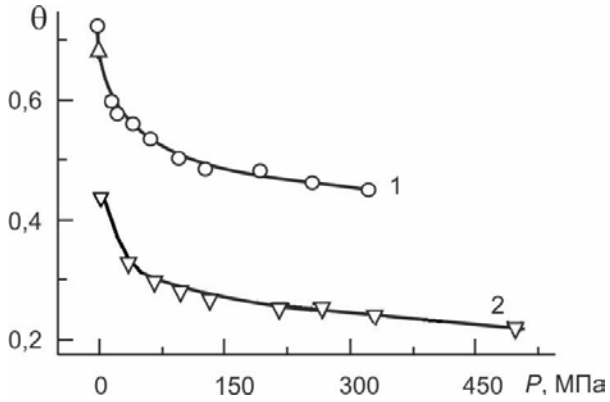


Рис. 2. Кривые прессования нано- (1) и микро- (2) кристаллического порошков ЦТС.

В политермическом режиме при скорости нагрева 10ºС/мин усадка прессовок нанокристаллического ЦТС завершается до 900ºС, т.е. на 300–350 ºС ниже, чем для образцов, плученных по керамической технологии. Уже через полтора часа спекания при 850ºС суммарная остаточная пористость образцов снижается до нескольких процентов, то есть до величины, характерной для качественных образцов свободно спеченной пьезокерамики ЦТС.

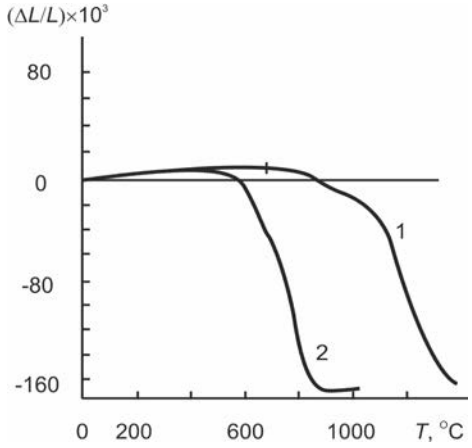


Рис. 3. Дилатометрические кривые при спекании образцов ЦТС: 1 – традиционный керамический метод; 2 – нанокристаллический порошок. Скорость нагрева – 10ºС/мин.

Компактирование нанокристаллических порошков открывает путь к снижению их высокой поверхностной энергии путем переориентации (вращений,

проскальзываний) соседних частиц и появлению значительно более крупных зеренных образований, внутри которых исходные кристаллиты ориентационно коррелированны. Электронно-микроскопические (СЭМ) снимки (рис. 4) показывают, что в температурном интервале спекания такие процессы после некоторого индукционного периода приводят к формированию и последующему росту зерен микрометрового диапазона.

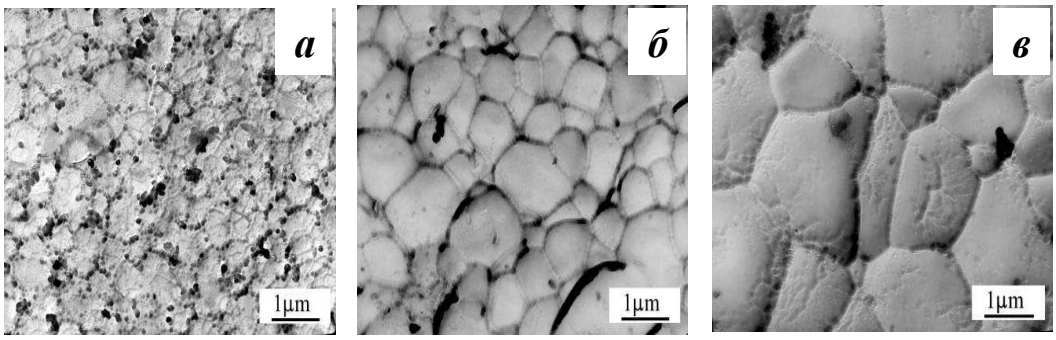


Рис. 4. Формирование и рост микрокристаллических зерен при спекании нанокристаллического ЦТС при 850ºС. Время выдержки, мин: *а* – 30; *б* – 60; *в* – 180.

Схематически этот процесс показан на рис. 5. Зерна микрометрового диапазона появляются не в результате нормального роста исходных нанокристаллических частиц, а в результате их переориентации и объединения.

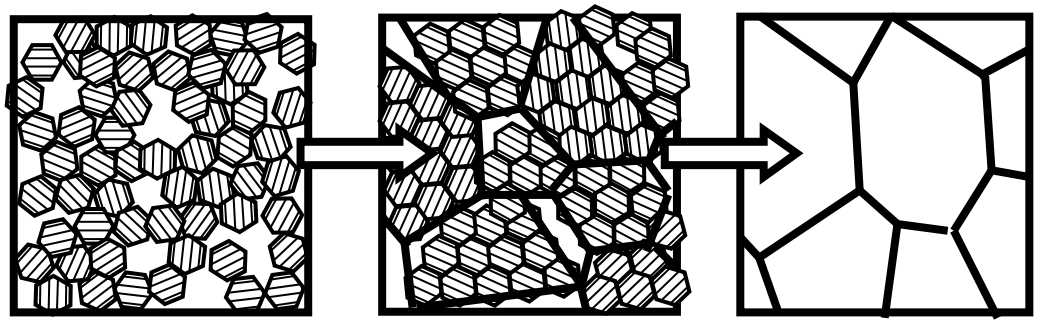


Рис. 5. Схема переориентаций нанокристаллитов, образования и роста микрометровых зерен в компакте нанокристаллов ЦТС.

В результате микроструктура спеченных образцов включает как наноразмерные кристаллиты ($d_к$), разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами исходных нанокристаллических порошков, так и разделенные большеугловыми границами зерна микрометрового размера ($d_з$). Наноразмерные кристаллиты экспериментально определяются как области когерентного рассеяния (ОКР). Для удобства в дальнейшем мы будем называть кристаллитами только первые, а зернами – вторые из указанных элементов зернистой микроструктуры.

Отдельные наноразмерные кристаллиты (ОКР) внутри сформировавшихся зерен не теряют полностью своей индивидуальности и также подвержены росту при повышении температуры. Однако кинетика роста кристаллитов и зерен существенно различна (рис. 6). На начальной стадии спекания при 850ºС средний размер кристаллитов ($d_к$) быстро, за 30 мин, изменяется от начального размера в 25 до 45 нм, а затем резко замедляется при дальнейшей выдержке. В отличие от этого, рост микрометровых зерен ($d_з$) со временем не тормозится так резко.

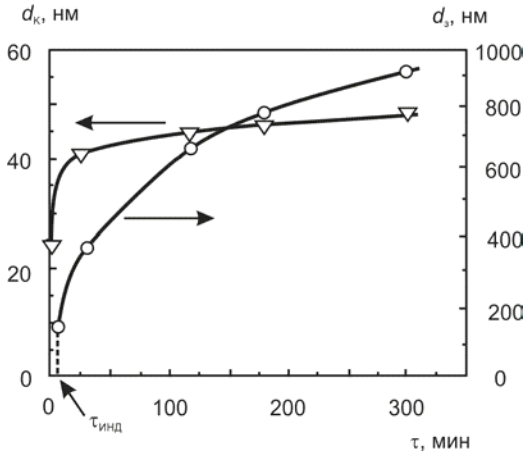


Рис. 6. Кинетика роста зерен $d_з$ и кристаллитов $d_к$ при спекании нанокристаллического ЦТС при 850ºС.

На рис. 7 сопоставлена кинетика уплотнения (снижения общей остаточной пористости θ) и кинетика роста зерен при свободном спекании прессовок нанокристаллического порошка ЦТС.

Кинетика роста зерен в интервале 750-950ºС, как видно из наклонов графиков для $d_з$ в двойных логарифмических координатах (рис. 7*б*), следует степенному закону с показателем 1/3, что соответствует модели роста за счет объемной диффузии по уравнению:

$$d_з^3 - d_{з(0)}^3 = A(T) \cdot \tau$$

Линеаризация кинетических кривых уплотнения в полулогарифмических координатах (рис. 7*а*) показывает возможность ее описания уравнением

$$\Theta_0 - \Theta = B(T) \ln \tau = \frac{N \cdot \sigma \cdot D \cdot a^3}{A \cdot kT} \cdot \ln \tau$$

предложенным Коблом [11] для модели уплотнения за счет объемной диффузии в переходной и конечный периоды спекания при одновременном росте зерен по кубическому закону. Здесь: N – численный коэффициент; D – коэффициент диффузии; a – период решетки. Рассчитанная кажущаяся энергия активации уплотнения при спекании прессовки нанокристаллического порошка ЦТС

составляет E_A=75±4 кДж/моль по сравнению со 140 кДж/моль при спекании прессовок керамической шихты традиционным методом [12].

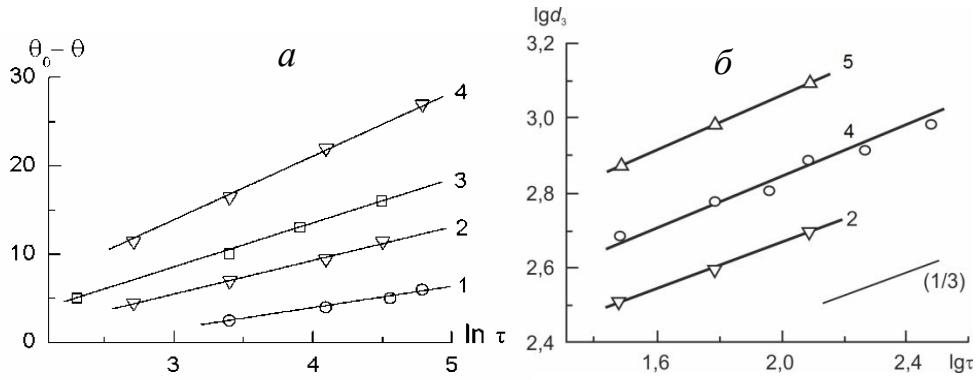


Рис. 7. Линеаризация кинетики уплотнения (*а*) и роста зерен (*б*) при спекании нанокристаллического ЦТС. Температура, °С: 1 – 700; 2 – 750; 3 – 800; 4 – 850; 5 – 950.

Области когерентного рассеяния (ОКР) существуют во всех моно- и поликристаллических материалах. Особенностью и реальным преимуществом керамики ЦТС, полученной компактированием нанопорошков, является контролируемое обеспечение нанометрового размера кристаллитов (ОКР) и, тем самым, наноструктурного характера консолидированного материала.

На рис. 8 показана схема двухуровневой зернистой структуры в керамике, полученной из нанопорошка. Толстой сплошной линией показан небольшой участок большеугловой границы, разделяющей зерна, состоящие из большого количества наноразмерных кристаллитов. Такая граница служит стопором для движения сегнетоэлектрической доменной границы (на схеме внизу показаны 180° доменные стенки). По обе стороны границы направления спонтанной поляризации в доменах различаются на значительный угол. Чем больше размеры зерен $d_з$, тем меньше стопоров для доменных границ и тем выше свойства, определяемые их подвижностью. Справа на схеме показано, что малоугловые границы кристаллитов внутри зерен формируются как дислокационные стенки. Такие границы не могут играть роль эффективных стопоров для сегнетоэлектрических доменных стенок. В то же время, создаваемые дислокациями (и дисклинациями) искажения и поля упругих напряжений облегчают локальные переходы между тетрагональной и ромбоэдрической фазами в сегнетоэлектрическом состоянии ЦТС. Аналогично морфотропной границе, этот эффект приводит к повышению сегнетоэлектрических свойств. Чем больше таких областей внутри зерна, то есть, чем меньше размеры кристаллитов $d_к$, тем выше свойства. Таким образом, электрофизические свойства сегнетокерамики должны зависеть от соотношения $d_з/d_к$ размеров зерен и кристаллитов.

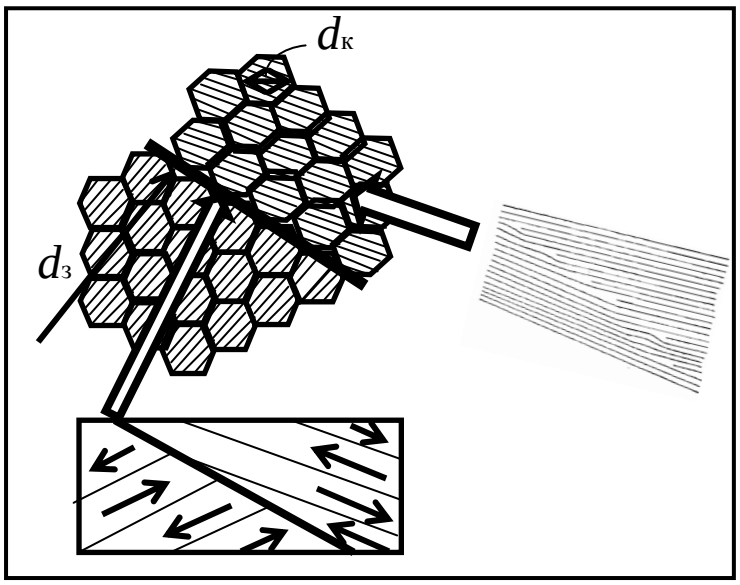


Рис. 8. Схема больше- и малоугловых границ в консолидированной наноструктурной пьезокерамике.

Как видно из данных таблицы, электрофизические свойства пьезокерамики $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, консолидированной из нанокристаллических порошков (нк), существенно выше, чем у керамики, полученной традиционным методом (тм): по пьезомодулям d_{31} и d_{33} на 25–30%, по относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$ – на 45%. Улучшаются также коэффициент электромеханической связи K_p, механическая добротность Q_m, диэлектрические потери tg δ.

Электрофизические свойства полученной из нанопорошка пьезокерамики $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, легированной 0,7 мол.% MnO_2 позволяют ей конкурировать с значительно более сложной по составу промышленной пьезокерамикой ЦТССтЗ.

Высокие диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллических порошков, подтверждают, что наноразмерные кристаллиты в пределах одного микрокристаллического зерна являются связанными – их малоугловые границы не препятствуют объединению атомных колебаний в единый ансамбль осцилляторов в пределах одного сегнетоэлектрического домена.

Этим консолидированная керамика отличается от смеси свободных нанокристаллитов, в которой снижение размеров частиц приводит к снижению температуры Кюри и подавлению сегнетоэлектрических свойств. В то же время локальные механические напряжения на развитых поверхностях раздела нанокристаллитов, в частности, на дислокациях и дисклинациях, в ЦТС могут приводить к образованию псевдоморфотропных областей, облегчению движения доменных стенок, переориентаций поляризации и повышению связанных с этим электрофизических свойств. В керамике ЦТС, консолидированной из

нанокристаллического порошка, такие поверхности раздела более развиты, чем в образцах, полученных по традиционной технологии.

Таблица

Электрофизические свойства пьезокерамики ЦТС, полученной из нанокристаллического порошка (нк) и традиционным методом (тм)

Образцы и параметры микроструктуры	$\varepsilon_{33}/\varepsilon_0$	tg δ	K_p	Q_m	d_{31}, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	T_c, °C
$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, (нк) ($d_з$ = 0,65 мкм, $d_к$ = 45 нм)	1100 ± 60	0,0030	0,54	650	120 ± 5	270 ±10	385
$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, (тм) ($d_з$ = 7 мкм, $d_к$ = 200 нм)	760 ± 70	0,0040	0,52	500	90 ± 7	220 ±15	385
$Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ + 0,7% мол. MnO_2, (нк)	1250 ± 75	0,0035	0,58	1100	160 ± 8	500 ± 30	385
ЦТССт3 (тм)	1400 ± 90	0,0055	0,55	>800	140 ± 10	295 ± 35	290

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Компактные образцы пьезокерамики цирконата-титаната свинца (ЦТС) получены консолидацией нанопорошка $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$ ($d_{ср}$ = 25 нм) путем спекания при температурах на 300–350ºС более низких, чем по традиционной керамической технологии. Кинетика спекания и роста зерен соответствует модели уплотнения за счет объемной диффузии при одновременном росте зерен по кубическому закону.
2. При спекании керамики создается двухуровневая зернистая микроструктура: наноразмерные кристаллиты, разделенные малоугловыми границами и генетически связанные с частицами нанопорошка, а также разделенные большеугловыми границами более крупные зерна. Последние образуются не в результате обычного рекристаллизационного роста исходных нанокристаллических частиц, а путем объединения многих (10^3–10^4) кристаллитов, коррелированно изменивших под действием высокой поверхностной энергии свои ориентации путем проскальзываний и поворотов.

Более развитая поверхность нанокристаллитов (ОКР) внутри более крупных микрокристаллических зерен приводят к более высоким электрофизическим свойствам пьезокерамики ЦТС, спеченной из нанопорошков, по сравнению с полученной традиционным керамическим методом.

Список литературы

1. Jaffe B. Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics / B. Jaffe, R.S. Roth, and S. Marzullo // J. Appl. Phys. – 1954. – Vol. 25, No. 6. – P. 809-810.
2. Приседский В.В. Нестехиометрические сегнетоэлектрики AIIBIVO3 / В.В. Приседский – Донецк: Ноулидж, 2011. – 267 с.
3. Глинчук М.Д. Наноферроики / М.Д. Глинчук, А.В. Рагуля. – Киев: Наука, 2009. – 275с.
4. Praveenkumar B. Size effect studies on nanocrystalline Pb(Zr0.53Ti0.47)O3 synthesized by mechanical

activation route / B. Praveenkumar, G. Sreenivasalu, H.H. Kumar, D.K. Kharat, M. Balasubramanian, B.S. Murty // Mater. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 117. – P. 338-342.
5. Banerjee A. Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification / A. Banerjee, S. Bose // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – P. 5610-5615.
6. Zhu W. Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route / W. Zhu, Z. Wang, C.Zhao, O.K. Tan, H.H. Hng // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 6969-6975.
7. Han H. Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and structure-property relations / H. Han, Y. Kim, M. Alexe, D. Hesse, W. Lee // Adv. Mater. – 2011. – Vol. 23. – P. 4599-4613.
8. Surowiak Z. Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics / Z. Surowiak, M.F. Kupriyanov, D. Czekaj // J. Eur. Ceram. Soc. – 2001. – Vol.21. – P. 1377-1481.
9. Рагуля А.В. Синтез и спекание нанокристаллического порошка титаната бария в неизотермических условиях. / А.В. Рагуля, О.О. Васылькив, В.В. Скороход, Н.В.Даниленко // Порошковая металлургия. – 1998. – № 3/4. – С. 12-20.
10. Погибко В.М. Исследование механизмов термического распада оксалатного прекурсора титаната бария / В.М. Погибко, В.В. Приседский, И.Л. Сидак // Вопросы химии и хим. технологии. – 2010. – № 1. – С. 110-115.
11. Coble R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts /R.L.Coble // J. Appl. Phys. – 1961. – V.32. – No.5. – P.793-799.
12. Приседский В.В. Кинетика начальной стадии спекания керамики цирконата-титаната свинца / В.В.Приседский, Л.Г.Гусакова, В.В.Климов // Ж. неорган.материалы. – 1976. – Т.12, №11. – С.1995-1999.

Приседський В.В. Мікроструктура і властивості п'єзокераміки ЦТС консолідованої з нанопорошку / В.В.Приседський В.В., В.М. Погібко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 301-312.
Компактні керамічні зразки цирконату-тітанату свинцю (ЦТС) одержані спіканням нанокристалічного (d_{cp}=25 нм) порошку $Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3$, синтезованого термічним розкладом оксалатного прекурсору. Консолидінована з нанопорощку п'єзокераміка ЦТС спікається при низчих (на 300–350ºС) температурах і має вищі (на 25-45 %) діелектричні і п'єзоелектричні властивості порівняно зі зразками, одержаними за традиційною керамічною технологією. Підвищення властивостей пов'язано з формуванням в консолідованих зразках дворівневої зеренної мікроструктури. Нанокристаліти, розділені малокутовими границями, об'єднуються у значно крупніші мікрокристалічні зерна, розділені великокутовими границями, що сприяє підвищенню рухомості сегнетоелектричних доменних стінок.
Ключові слова: нанопорошок, консолідація, спікання, п'єзокераміка, цирконат-титанат свинцю, електрофізичні властивості.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF PZT PIEZOCERAMICS CONSOLIDATED FROM NANOPOWDER

Prisedsky V.V., Pogibko V.M.

Donetsk national technical university, STC Reaktivelektron, Donetsk, Ukraine
E-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua

Compact ceramic specimens of lead zirconate-titanate (PZT) have been fabricated by sintering nanocrystalline $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ and also $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$+0.007 MnO_2 powders synthesized by thermal decomposition of oxalate precursor. Based on the established scheme of the decomposition, routes of the synthesis of the perovskite phase through low-temperature branches of the process were determined. According to electron

microscopic (TEM) studies and observed broadenings of reflexes in X-ray diffraction patterns, synthesized PZT powder is a single-phased perovskite with the average crystallite size 25 nm.

For better compaction nanopowder by pressing, the composition of liquid binder was chosen based on surface-active substances. The binder enhances sliding and rotation of nanocrystalline particles in pressed pellets. Conditions of nanopowder cold compaction have been established. The kinetics of densification and grain growth during sintering agrees with the model of densification via the lattice diffusion in intermediate and final stages of sintering with concurrent grain growth according to the cubic law. PZT ceramic specimens consolidated from nanopowders are sintered at lower (by 300–350ºC) temperatures. The process of consolidation of nanocrystalline powder in the course of sintering brings about much larger, sub- and micrometer-sized grains. These larger grains form not as a result of normal grain growth of initial nanoparticles, but as a consequence of their sliding, reorientation and merging many (10^3–10^4) crystallites under the influence of their high boundary energy. As a result, a two-level grain microstructure develops in ceramics: nanosized crystallites surrounded with low-angle boundaries and genetically ascending from initial nanoparticles and also larger microsized grains separated with large-graim boundaries.

Sintering PZT ceramics from nanocrystalline powders assures a controlled dimension of crystallites (RCS) inside the nanometer range and, in this way, a nanostructured character of the consolidated ceramics. Obtained in this way nanostructured PZT piezoceramics have higher (by 25–45%) dielectric and piezoelectric properties as compared to samples fabricated by conventional solid-state technology. Local mechanical stresses on expanded boundary surfaces of nanocrystallites, in particular at dislocations and disclinations, produce a pseudomorphotropic effect, contributing to enhancement of movements of ferroelectric domain walls and reorientations of the polarization, increasing in such way related ferroelectric and piezoelectric properties.

Key words: sintering, consolidation, nanocrystalline powder, piezoceramics, lead zirconate-titanate, electrophysical properties.

References

1. Jaffe B., Roth R.S., and Marzullo S., Piezoelectric properties of lead zirconate – lead titanate solid-solution ceramics, *J. Appl. Phys*., **25**, 809 (1954).
2. Prisedsky V.V., *Nonstoichiometric ferroelectrics* $A^{II}B^{IV}O_3$, 267 p. (Donetsk, Knowledge, 2011).
3. Glinchuk M.D., Ragulya A.V., *Nanoferroics*, 275 p. (Kiev, Naukova Dumka, 2009).
4. Praveenkumar B., Sreenivasalu G., Kumar H.H., Kharat D.K., Balasubramanian M., Murty B.S., Size effect studies on nanocrystalline $Pb(Zr_{0.53}Ti0_{.47})O_3$ synthesized by mechanical activation route, *Mater. Chem. Phys*., **117**, 338 (2009).
5. Banerjee A., Bose S., Free-standing lead zirconate titanate nanoparticles: low-temperature synthesis and densification, *Chem. Mater*., **16**, 5610 (2004).
6. Zhu W., Wang Z., Zhao C., Tan O.K., Hong H.H., Low temperature processing of nanocrystalline lead zirconate titanate (PZT) thick films and ceramics by a modified sol-gel route , *Jpn. J. Appl. Phys*., **41**, 6969 (2002).
7. Han H., Kim Y., Alexe M., Hesse D., Lee W., Nanostructured Ferroelectrics: Fabrication and structure-property relations, *Adv. Mater*., **23**, 4599 (2011).

8. Surowiak Z., Kupriyanov M.F., Czekaj D., Properties of nanocrystalline ferroelectric PZT ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1377 (2001).
9. Ragulya A.V., Vasylkiv O.O, Skorokhod V.V., Danilenko N.V., Synthesis and sintering of Nanocrystalline powder of barium titanate under nonisothermal conditions, Powder Metallurgy, No. **3/4**, 12 (1998).
10. Pogibko V.M., Prisedsky V.V., Sidak I.L., A study of the mechanisms of thermal decomposition of oxalate precursor of barium titanate, Voprosy khimii i chim. technologii, No.**1**, 110 (2010).
11. Coble R.L. Sintering crystalline solids. II. Experimental test of diffusion models in powder compacts, *J. Appl. Phys.*, **32**, 793 (1961).
12. Prisedsky V.V., Gusakova L.G., Klimov V.V., Kinetics of initial period of sintering of PZT ceramics, Izv. AN SSSR. Neorg. Mater., **12**, 1995 (1976).

Поступила в редакцию 28.08.2013 г.

Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського
Серія «Біологія, хімія». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 313-319.

УДК 549.5+546.42'43'56'64+538.945+621.317.331

СИНТЕЗ ТА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕДИХ РОЗЧИНІВ $Y_3BA_{5-X}SR_XCU_8O_{18+\Delta}$ ($0 \le X \le 0,2$)

Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
E-mail: fesych@univ.kiev.ua

Твердофазним методом синтезовано нові надпровідні складні купрати ітрію $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$). Однофазність зразків в досліджуваному концентраційному інтервалі підтверджена рентгенофазовим аналізом (РФА). Встановлено, що заміщені купрати ітрію кристалізуються в орторомбічній сингонії (пр. гр. *Pmm2*). Знайдено, що при частковому ізовалентному заміщенні Ba/Sr відбувається незначне збільшення параметрів елементарної комірки, загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту Cu^{3+}. Провідність Sr-заміщених твердих розчинів при кімнатній температурі зростає, а температура переходу в надпровідний стан T_c(on) понижується на відміну від купрату з $x = 0$. Аналіз графічних залежностей питомого опору показав, що ширина надпровідного переходу ΔT_c для твердих розчинів $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$) збільшується симбатно до вмісту стронцію.
Ключові слова: купрати ітрію, ізовалентне заміщення, питомий опір, надпровідні властивості.

ВСТУП

Характерною особливістю кристалічної структури високотемпературних надпровідних (ВТНП) купратів є наявність шарів, утворених площинами CuO_2 [1, 2]. Кількість останніх, як відомо, досить суттєво корелює із температурою переходу в надпровідний стан (T_c). Наприклад, в системі Bi-Sr-Ca-Cu-O знайдено три надпровідні фази з різною кількістю CuO_2-площин, а саме Bi-2201 (одна CuO_2-площина), Bi-2212 (дві CuO_2-площини) та Bi-2223 (три CuO_2-площини) з критичними температурами 20К, 85К і 110К, відповідно [3].

Незважаючи на існування інших ВТНП з вищими T_c, купрати ітрію мають ряд переваг, серед яких простота одержання (менша енергозатратність), відсутність у складі більш токсичних та летких оксидів Hg, Bi, Tl та Pb (екологічно безпечні), можливість відносно легко вирощувати монокристали з хорошими магнітними і мікроструктурними властивостями. До того ж, ВТНП на основі Bi, Tl та Hg мають, як правило, кілька надпровідних фаз із однаковою шаруватою структурою, що вносять додаткові труднощі при відтворюваності синтезів та ідентифікації кристалічних структур [4].

В системі Y-Ba-Cu-O на сьогоднішній день відомо чотири сполуки з надпровідними властивостями: $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y-123), $YBa_2Cu_4O_8$ (Y-124), $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$ (Y-247) та $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ (Y-358), які характеризуються шаруватою перовскітоподібною будовою з різною кількістю CuO_2-площин та CuO-ланцюгів [5-

6]. Так, Y-123 (T_c = 92K) має дві площини CuO_2 і один ланцюг CuO, що проходить перпендикулярно до *c*-вісі [7]. Y-124 ($T_c \approx$ 80K), на відмінну від Y-123, має додатковий CuO-ланцюг, утворюючи здвоєний -CuO-ланцюг, і є послідовним сполученням структурних фрагментів Y-123-фази вздовж *z*-напрямку [8]. Кристалічна структура Y-247 (δ = 0; T_c = 92K) має одну CuO_2-площину, один CuO-ланцюг та один здвоєний ланцюг -CuO- [9]. Неодноразові спроби багатьох дослідників синтезувати купрат ітрію з більшою кількістю CuO_2-площин привели до відкриття нового надпровідника $Y_3Ba_5Cu_8O_{18+\delta}$ (Y-358) з T_c =100-102K [6, 10 – 12], що на даний час є абсолютним рекордом для даної системи. Запропонована авторами [13] кристалічна структура утворена п'ятьма площинами CuO_2 та трьома ланцюгами -CuO- таким чином, що три CuO_2-площини відокремлені від інших двох площин шарами -BaO-. Однак, наведені в літературі структурні моделі для даної сполуки є досить суперечливими з огляду на неоднозначну та суперечливу інтерпретацію даних порошкової дифракції.

Отже, можна констатувати, що збільшення кількості площин CuO_2 та положення ланцюгів позитивно впливає на підвищення критичної температури в Y-вмісних ВТНП купратах. З іншого боку, точна роль атомів барію в Y-358 практично не встановлена. Відомості стосовно часткового заміщення барію на інші лужноземельні метали в Y-123 свідчать про помітне зниження T_c симбатно до концентрації замісника, пов'язане із зміною внутрішнього хімічного тиску на Ba-Sr або Ba-Ca площини [14–16]. Цей факт вказує на важливу роль барію в ітрієвих надпровідних купратах.

Таким чином, мета даної роботи полягала у встановленні впливу ізовалентного заміщення Ba/Sr на кристалографічні та надпровідні властивості твердих розчинів $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$).

МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

Синтез полікристалічних зразків в системі $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$) проводили за стандартною твердофазною методикою. Як вихідні сполуки використовували карбонати стронцію та барію, а також купрум (II) та ітрій оксиди. Чистота всіх реагентів відповідала кваліфікації «хч». Взяті у відповідних стехіометричних співвідношеннях оксиди та карбонати ретельно перетирали в агатовій ступці під шаром ізопропанолу впродовж 60 хв.

Одержану шихту поміщали у фарфорові тиглі та прожарювали при температурі 1123 К впродовж 24 год. в муфельній печі типу СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И5. Після цього порошок повторно перетирали, пресували на таблетки при тиску 100 МПа та піддавали термообробці впродовж 36 год. при ~ 1173 К на повітрі з послідуючим проміжним перетиранням та пресуванням.

Межі ізовалентного заміщення Ba/Sr в складних купратах ітрію визначали методом рентгенівської порошкової дифракції на дифрактометрі ДРОН-3 з геометрією Брегга-Брентано ($Cu_{K\alpha}$ – випромінювання з Ni-фільтром, λ = 1,54178 Å, діапазон кутів $11 \le 2\theta \le 72°$) при кімнатній температурі. Зйомку проводили зі швидкістю 1°/хв. При ідентифікації фаз використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS PDF-2). Індексування

рентгенограм, визначення просторової групи та розрахунок кристалографічних параметрів проводили за допомогою програми INDEX та X-Ray.

Вміст надстехіометричного кисню та середній ступінь окиснення купруму визначали за допомогою йодометричного титрування [17].

Питомий електричний опір ρ полікристалічних купратів вимірювали чотирьохконтактним методом на приладі Pillar-1UM в інтервалі температур 300-77 К [17].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

За результатами рентгенофазового аналізу (РФА) сполук в системі $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$) встановлено, що всі зразки в досліджуваному концентраційному інтервалі є однофазними. Вони кристалізуються в орторомбічній симетрії (пр. гр. *Pmm2*) з параметрами, наведеними в табл. 1.

Таблиця 1

Фазовий склад, параметри елементарної комірки та результати йодометричного титрування зразків системи $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$)

Ступінь заміщення x	Параметри елементарної комірки				Кисневий індекс $18+\delta$	Cu^{n+}	Cu^{3+}, %
	a, Å	b, Å	c, Å	V, Å^3			
0	3,848(2)	3,923(2)	31,055(9)	468,7(5)	18,30(2)	2,20	19,9
0,05	3,853(8)	3,923(1)	31,025(2)	469,0(7)	18,25(2)	2,19	18,8
0,10	3,867(7)	3,924(1)	30,978(1)	470,1(5)	18,36(2)	2,22	21,6
0,15	3,858(2)	3,924(1)	31,103(2)	470,8(8)	18,42(2)	2,23	23,0
0,20	3,855(9)	3,925(4)	31,121(5)	471,0(5)	18,60(2)	2,27	27,5

В межах області гомогенності відбувається незначне зростання параметрів елементарної комірки, загального кисневого індексу, середнього ступеня окиснення купруму та процентного вмісту Cu^{3+} в твердих розчинах $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$) (табл. 1). Розраховані значення *a* та *b* для Y-358 та твердих розчинів на його основі є дуже близькими до відповідних значень періодів ґратки для Y-123, а значення параметру *c* відрізняється приблизно втричі більші, що добре узгоджується з літературними даними [13].

Враховуючи, що при частковому ізовалентному заміщенні Ba/Sr не відбувається перерозподілу зарядів ні в катіонній, ні в аніонній підгратках, можна припустити, що зростання кисневого індексу, а відповідно й вмісту Cu^{3+} в твердих розчинах $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$) реалізується за рахунок вбудовування надлишкового кисню повітря в структуру нестехіометричних за киснем купратів.

На рис. 1 наведено графік залежності питомого опору однофазних зразків даної системи від температури. Крім того на кожному з них позначено основні характеристики надпровідного переходу: початкову T_c(on) та кінцеву критичну

температуру переходу в надпровідний стан T_c(off), а також температуру, при якій відбувається зменшення опору на 50% – T_c(50%).

Слід зазначити, що спроби одержати за тією ж твердофазною методикою надпровідний купрат із повним заміщенням атомів барію на стронцій виявилися невдалими: його опір при кімнатній температурі був приблизно в 1000 разів більшим, а ефект Мейснера (левітація магніту над зразком, який охолоджений до температури рідкого азоту) взагалі не спостерігався.

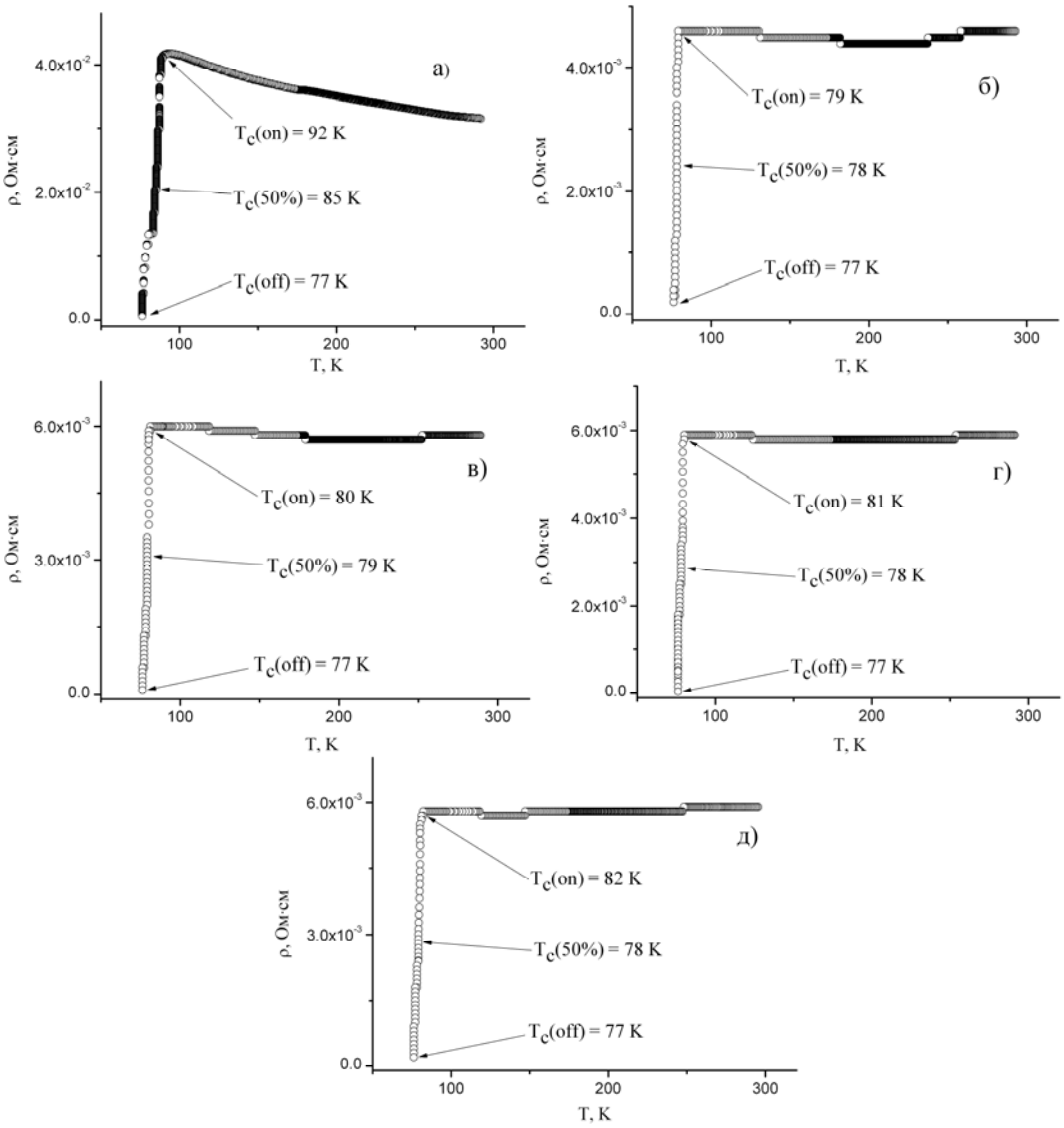


Рис. 1. Температурні залежності питомого електричного опору твердих розчинів $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$).

В нормальному стані питомий опір складних оксидів змінюється від 31,5 мОм·см (x = 0) до 4,6 мОм·см (x = 0,05). Зменшення опору на один порядок і відповідно електропровідності заміщених купратів може бути пов'язано з більш ефективним перекриттям енергетичних зон внаслідок заміщення барію на менший за розмірами стронцій. В області існування твердих розчинів величина ρ збільшується від 4,6 мОм·см (x = 0,05) до 5,9 мОм·см (x = 0,2). Крім того, зміна кисневого індексу (18+δ) з x має аналогічний характер (див. табл. 1), що підтверджує безпосередній вплив величини надстехіометричного кисню на електричні властивості купратів. Таким чином, часткове заміщення барію на стронцій спочатку сприяє зростанню провідності зразків при кімнатній температурі на відміну від купрату з x = 0, але при подальшому збільшенні кількості стронцію вона дещо зменшується.

Дані низькотемпературного вимірювання електроопору свідчать про те, що температура переходу в надпровідний стан T_c(on) Sr-заміщених купратів є значно нижчою в порівняні з чистим Y-358. Таким чином, варто констатувати, що надпровідні властивості зразків погіршуються при частковому заміщенні барію на стронцій. Аналогічна тенденція зміни T_c спостерігалася раніше іншими дослідниками для Sr-заміщених купратів на основі Y-123 [15, 16]. Однак слід зауважити, що при збільшенні ступеня заміщення x від 0,05 до 0,20 критична температура T_c(on) зростає від 79 К до 82 К.

При аналізі графічних залежностей питомого опору було знайдено, що величина $\Delta T_c = T_c(on)-T_c(off)$ для твердих розчинів $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0{,}2$) збільшується симбатно до вмісту стронцію і є меншою, ніж у випадку незаміщеного Y-358. Тобто ізовалентне заміщення Ba/Sr покращує інший електрофізичний параметр досліджуваних зразків, а саме ширину надпровідного переходу ΔT_c, приблизно на 10 К.

ВИСНОВКИ

1. Синтезовано нові надпровідні Sr-заміщені тверді розчини купратів на основі фази Y-358.
2. З допомогою РФА охарактеризовано їх фазовий склад та розраховано параметри елементарної комірки. Встановлено, що при ізовалентному заміщенні Ba/Sr орторомбічність ґратки зберігається. В межах області гомогенності зафіксовано незначне зростання об'єму комірки та середнього ступеня окиснення купруму.
3. Знайдено, що при збільшенні ступеня заміщення x в досліджуваних зразках відбувається зменшення критичної температури T_c(on), а надпровідний перехід стає вужчим в порівнянні з незаміщеним Y-358.

Список літератури

1. Superconducting Materials – A Topical Overview in Frontiers in Superconducting Materials / [R. Hott, R. Kleiner, T. Wolf, G. Zwicknagl]; A. V. Narlikar (Ed.). – Berlin: Springer-Verlag, 2004. – 70 p.
2. Antipov E.V. Structural design of superconductors based on complex copper oxides / E.V. Antipov, A.M. Abakumov // Physics-uspekhi. – 2008. – Vol. 51, No 2. – P. 180-190.

3. Hazen R. M. Superconductivity in the high-Tc Bi-Ca-Sr-Cu-O system: Phase identification / R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1988. – Vol. 60, No 12. – P. 1174-1177.
4. Киселев Ю. М. Вопросы безопасности при производстве ВТСП-керамики / Ю. М. Киселев, Л. П. Шабалина, В. С. Спиридонова // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, №4. – С. 112-118.
5. Кузьменко В. В. Согласование термодинамических свойств и расчет некоторых фазовых равновесий в системе иттрий-барий-медь-кислород: автореф. дисс. на соиск. учен. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.04 “Физическая химия” / В. В. Кузьменко. – М., 2001. – 22 с.
6. Topal U. Further increase of Tc in Y-Ba-Cu-O superconductors / U. Topal, M. Akdogan // J. Supercond. Nov. Magn. – 2011. – Vol. 24. No 5. – P. 1815-1820.
7. Wu M. K. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure / M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng [et al.] // Phys. Rev. Lett. 58, 908–910 (1987) Issue 9.
8. Park C. Structures of high-temperature cuprate superconductors / C. Park, R. L. Snyder // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – Vol. 78, No 12. – P. 3171-3194.
9. Tallon J. L. R2Ba4Cu7O15-d: A 92-K bulk superconductor / J. L. Tallon, D. M. Pooke, R. G. Buckley [et al.] // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 41, No 10. – P. 7220-7723.
10. Aliabadi A. A new Y-based HTSC with Tc above 100 K / A. Aliabadi, Y.A. Farshchi, M. Akhavan // Physica C – 2009. – Vol. 469, No 22. – P. 2012-2014.
11. Tavana A. How Tc can go above 100 K in the YBCO family / A. Tavana, M. Akhavan // Eur. Phys. J. B. – 2010. – Vol. 73, No 1. – P. 79-83.
12. Udomsamuthirun P. The new superconductors of YBaCuO materials / P. Udomsamuthirun, T. Kruaehong, T. Nilkamjon [et al.] // J. Supercond. Nov. Magn. – 2010. – Vol. 23, No 7. – P. 1377-1380.
13. Gholipour S. Structural phase of Y358 superconductor comparison with Y123 / S. Gholipour, V. Daadmehr, A.T. Rezakhani [et al.] // J. Supercond. Nov. Magn. – 2012. – Vol. 25, No 7. – P. 2253-2258.
14. Vieira V. N. The effects of Sr and Ca on the magnetic irreversibility and fluctuation conductivity of YBCO-123 / V. N. Vieira, P. Pureur, J. Schaf // Physica C. – 2001. – Vol. 353, No 3-4. – P. 241-250.
15. Licci F. Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in Y(Ba1-xSrx)2Cu3Ow at varying w / F. Licci, A. Gauzzi, M. Marezio [et al.] // Phys. Rev. B. – 1998. – Vol. 58, No 22. – P. 15208-15217.
16. Ying X. N. Tc reduction in Sr-substituted Y(Ba1-xSrx)2Cu3O7-δ investigated by 63,65Cu nuclear quadrupole resonance / X. N. Ying, B. Q. Li, Y. H. Liu [et al.] // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 66, No 1. – 012506-012509.
17. Фесич І. В. Вплив гетеровалентного заміщення Y/Cs на властивості та кисневу нестехіометрію складних купратів ітрію / І. В. Фесич, С. А. Неділько, О. Г. Дзязько [та ін.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. - Т. 13, № 4. – С. 977-982.

Фесич И.В. Синтез и сверхпроводящие свойства твердых растворов $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0\le x\le 0,2$) / И.В. Фесич, А.Г. Дзязько, С.А. Недилько, В.А. Голубцов, А.С. Булачок // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С.313-319.

Синтезированы новые сверхпроводящие сложные купраты иттрия $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0\le x\le 0,2$) с использованием метода твердофазного синтеза. Однофазность образцов в исследуемом концентрационном интервале подтверждена ренгенофазовым анализом (РФА). Установлено, что замещенные купраты иттрия кристаллизируются в орторомбической сингонии (пр. гр. Pmm2). Найдено, что при частичном изовалентном замещении Ba/Sr происходит незначительное увеличение параметров элементарной ячейки, общего кислородного индекса, средней степени окисления меди и процентного содержания Cu^{3+}. Проводимость Sr-замещенных твердых растворов при комнатной температуре возрастает, а температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c(on) снижается в отличие от купрата с x = 0. Анализ графических зависимостей удельного сопротивление показал, что ширина сверхпроводящего перехода ΔT_c для твердых растворов $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0\le x\le 0,2$) увеличивается симбатно содержанию стронция.

Ключевые слова: купраты иттрия, изовалентное замещение, удельное сопротивление, сверхпроводящие свойства.

SYNTHESIS AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF SOLID SOLUTION $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$)

Fesych I.V., Dzyaz'ko O.G., Nedilko S.A., Golubtsov V.A., Bulachok A.S.

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
E-mail: fesych@univ.kiev.ua

Polycrystalline samples in the system of $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$) have been obtained with a solid-phase method. Strontium and barium carbonates as well as copper and yttrium oxides were used as precursors. It has been found according to X-ray analysis, that the cuprates are single-phase in the investigated concentration interval. They crystallize in orthorhombic symmetry (space group *Pmm2*). The parameters of the elementary cell, total oxygen index, average oxidation degree of copper and Cu^{3+} amount increase insignificantly within the homogeneity field. The parameters *a* and *b*, which have been calculated for Y-358 and solid solutions based on this compound, are close to correspondent values of lattice periods for Y-123, *c* parameter differs approximately in three times.

Since no charge redistribution occurs neither in cationic nor in anionic sublattice under partial isovalent Ba/Sr substitution, it is possible to assume, that increase of oxygen index and Cu^{3+} content in $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$) solid solutions is due to introduction of air oxygen excess into the structure of the cuprates, which are non-stoichiometric towards oxygen.

Resistivity of complex oxides (ρ) changes from 31,5 ($x = 0$) to 4,6 ($x = 0,05$) mOhm·cm at the normal state. Decrease of resistance by one order of magnitude (increase of conductivity) of the substituted cuprates can be caused by more effective overlapping of energetic zones due to substitution of barium to smaller strontium. The ρ value increases from 4,6 ($x = 0,05$) to 5,9 ($x = 0,2$)) mOhm·cm in the field of solid solutions. Moreover a change of oxygen index ($18+\delta$) with *x* is similar indicating the influence of non-stoichiometric oxygen on electric properties of the cuprates. Thus the substitution of barium to strontium provides increase of electrical conductivity of the samples in contrast to unsubstituted cuprate Y-358. However further increase in strontium amount causes a decrease of the T_c value.

The results of low-temperature measurements of electrical resistance show, that the temperature of superconducting transition T_c(on) of Sr-substituted samples is essentially lower comparing with pure Y-358. Thus it should be confirm, that superconducting properties of the samples decline under partial substitution of barium to strontium. At the same time, critical temperature T_c(on) grows from 79 K to 82 K with an increase of substitution degree *x* from 0,05 to 0,20. As has been found according to analysis of specific resistance plots, the $\Delta T_c = T_c(on)-T_c(off)$ value for $Y_3Ba_{5-x}Sr_xCu_8O_{18+\delta}$ ($0 \le x \le 0,2$) solid solutions increases symbatically to strontium content. It is less in a comparison with that for unsubstituted Y-358. Thus isovalent substitution of Ba/Sr improves other electrophysical parameter of the samples, namely a width of superconducting transition (ΔT_c), approximately by 10 K.

Keywords: yttrium cuprates, isovalent substitution, resistivity, superconducting properties.

Поступила в редакцию 26.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 320-328.

УДК 541.135/.135.5:535.65

ГАЗОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ВОЛЬФРАМА И НИКЕЛЯ

Фоманюк С.С., Шпак И.А., Колбасов Г.Я., Краснов Ю.С.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев, Украина
E-mail: Kolbasov@ionc.kiev.ua

Проведены исследования оптических свойств пленок оксидов ванадия, вольфрама и никеля, в газовой атмосфере, содержащей водород и CO. Пленки были полученны электроосаждением и химическим осаждением из водных растворов. Установлено, что пленки оксидов ванадия(V) и вольфрама (VI) с платиновым катализатором на их поверхности обратимо изменяют цвет при действии газообразного водорода при комнатной температуре и нормальной влажности. Пленки оксида вольфрама более чувствительны к водороду в воздухе. Пленки оксида ванадия (V) оказались чувствительними к кислороду в атмосфере водорода. Исследование влияния монооксида углерода на оптические свойства плёнок гидроксида никеля показало, что при комнатной температуре такая плёнка, после предварительного окрашивания в тёмно-коричневый цвет за счёт окисления до NiOOH, устойчива на воздухе. Но при контакте в газовой ячейке с CO происходит её обесцвечивание до величины, зависящей от концентрации этого газа. Исследование процессов газохромного обесцвечивание пленок NiOOH показало, что уже при нормальном значении влажности (50-65 %) и комнатной температуре пропускание света при 1 об.% содержании CO в воздухе изменяется почти на 20 %. Эти данные показывают перспективность использования пленок NiOOH /α-$Ni(OH)_2$ в качестве чувствительных оптических элементов сенсоров угарного газа.
Ключевые слова. газохромные пленки, оксид ванадия, оксид вольфрама, гидрооксид никеля, оптические газовые сенсоры.
PACS numbers: 07.07.Df, 78.66.-w

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе в техническом перевооружении промышленности важная роль принадлежит автоматизации технологических процессов на базе применения вычислительной техники, робототехнических систем и аппаратов разного назначения. С ростом промышленного производства увеличивается потребность в газоанализаторах, необходимых для контроля за технологическими процессами, а также за производственными выбросами токсичных и взрывоопасных веществ. Совершенствование многих таких процессов, их безаварийность и экологическая безопасность определяется надежностью и быстродействием автоматических аналитических приборов на основе газовых сенсоров, как автономных, так и таких, что входят в состав систем контроля, регулирование и управление. В последнее время возрос интерес к использованию в качестве газочувствительных элементов материалов на основе оксидов металлов, для которых характерно изменение

оптических свойств за счет обратимой хемосорбции активных газов на их поверхности.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Газохромные пленки оксидов ванадия, вольфрама и никеля получали методами катодного и золь-гель осаждения. Пленки оксида ванадия (V) на подложку SnO_2 были нанесены золь-гель методом с последующей термической обработкой при температуре 150 °С. После этого на пленку оксида ванадия (V) электроосаждением наносился тонкий (20-30 нм) каталитический слой Pt. Пленки WO_3 получали методом катодного осаждения из электролитов на основе вольфрамата натрия и серной кислоты [1]. Нанесение платинового каталитического покрытия на пленки V_2O_5 и WO_3 осуществляли за счет контактного обмена между заряженной поверхностью оксида и комплексными ионами $(PtCl_6)^{2-}$ в 5% растворе платино-хлористой кислоты H_2PtCl_6. Такая методика позволяет осаждать платину на поверхностно активные центры и контролировать ее количество [2]. Катодное осаждение пленок $Ni(OH)_2$ проводилось из водно-спиртовых электролитов на основе нитрата никеля [1].

Полученные пленки проверялись на предмет окраски водородом для структур V_2O_5/Pt, WO_3/Pt и обесцвечивания монооксидом углерода NiOOH до $Ni(OH)_2$ в герметичной газовой ячейке.

Водород получали электрохимическим разложением воды в герметичном электролизере низкого давления. Монооксид углерода получали химическим разложением муравьиной кислоты в 98%-ном растворе серной кислоты.

Газовые смеси готовили в герметичных сосудах и тестировали с помощью установки изображенной на схеме (рис. 1). В лабораторных экспериментах чаще всего блок индикации объединяли через АЦП с персональным компьютером для регистрации спектров и кинетики процессов газохромной окраски.

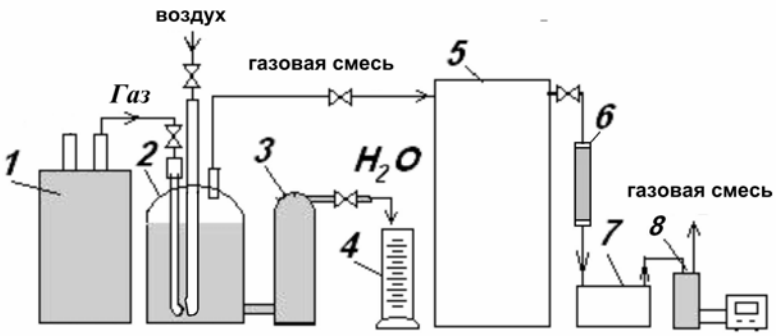


Рис.1. Установка для исследования газохромних эффектов в пленках V_2O_5/Pt, WO_3/Pt и NiOOH где: 1- газовый генератор, 2 - стеклянный герметичный цилиндр для приготовления пробы газа, 3 - вспомогательный цилиндр, заполненый водой, 4 - измерительный цилиндр, 5 - прибор для отбора и хранение проб газа, 6 – осушительная колонка (порошок P_2O_5), 7 - компресор АЄН-4, 8 - оптический сенсор на основе испытуемых пленок с блоком индикации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Пленки оксида ванадия (V) и вольфрама (VI) с платиновым катализатором способны обратимо изменять цвет окраски под действием водорода. Так, например, пленки оксида ванадия (V) в атмосфере водорода изменяют цвет с зеленого на желтый. При действии кислорода воздуха проходит обратный процесс изменения цвета на зеленый. Этот эффект можно объяснить протеканием следующих реакций:

$$\xrightarrow{Pt} \quad H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (1)$$

$$xH^+ + V_2O_5 \rightarrow H_xV^V{}_{1-x}V^{IV}{}_xO_5 \qquad (2)$$

(зеленый) (желтый)

$$H_xV^V{}_{1-x}V^{IV}{}_xO_5 + 0{,}5xO_2 \leftrightarrow V_2O_5 + 0{,}5xH_2O \qquad (3)$$

(желтый) (зеленый)

Измерение спектров поглощения такой пленки (рис. 2) показало, что под действием водорода в видимом участке спектра поглощения света уменьшается, а в ближней инфракрасной области - увеличивается.

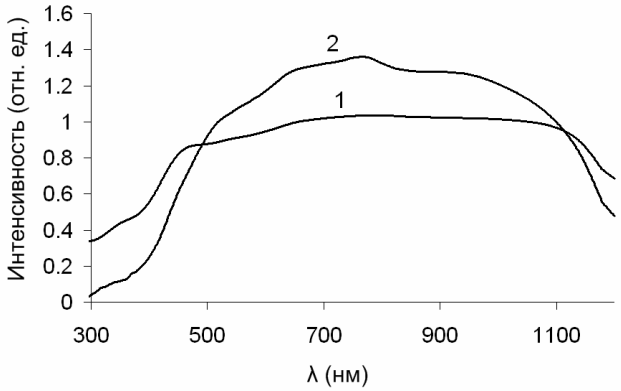


Рис.2. Спектры поглощения пленки V_2O_5/Pt в атмосфере воздуха (1) и водорода (2).

Измерение оптического отклика такой пленки при λ=750 нм (рис. 3) показало, что этот процесс обратимый. Причем было установлено, что скорости реакций востановления водородом как видно на рис. 3 и обратного окисления на воздухе одинаковы. Равновесие реакции 3 при появлении кислорода быстро смещается в сторону образования зеленого V_2O_5. Такие пленки чувствительны к появлению кислорода в атмосфере водорода и могут применяться для контроля емкостей, содержащих водород на предмет появления в их обьеме кислорода.

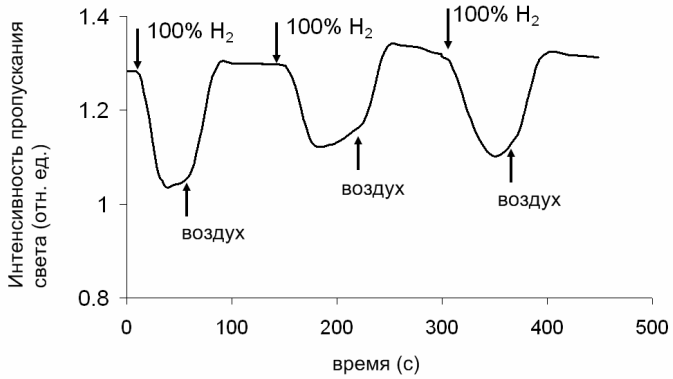


Рис. 3. Оптический отклик пленки V_2O_5/Pt (λ =750 нм) при действии водорода и воздуха.

Похожие процесы походят и на пленках оксида вольфрама (VI):

$$H_2 \xrightarrow{Pt} 2H^+ + 2e^- \quad (4)$$

$$xH^+ + WO_3 \rightarrow H_xW^{VI}_{1-x}W^V_xO_3 \quad (5)$$

(прозрачный) (синий)

$$H_xW^{VI}_{1-x}W^V_xO_3 + 0{,}5xO_2 \rightarrow WO_3 + 0{,}5xH_2O \quad (6)$$

(синий) (прозрачный)

В отличии от пленок оксида ванадия, пленки оксида вольфрама более чувствительны к появлению водорода в воздухе. При возникновении взрывоопасной газовой смеси водорода с кислородом такая пленка окрашивается в синий цвет. Причем содержание водорода в смеси с кислородом влияет как на изменине интенсивности окрашивания так и на быстродействие процеса. На рис. 4 представлено спектры поглошения пленки WO_3/Pt где показано, что взависимости от содержания водорода в воздухе интенсивность поглошения света в видимой области увеличивается. При малых концентрациях водорода максимум окращивания пленок оксида вольфрама (VI) приходится в основном на ближнюю ИК область. Увеличение обьемного содержания водорода приводит к смещению максимума газохромного окращивания в область видимого света, что приводит к окраске прозрачного WO_3 в синий цвет.

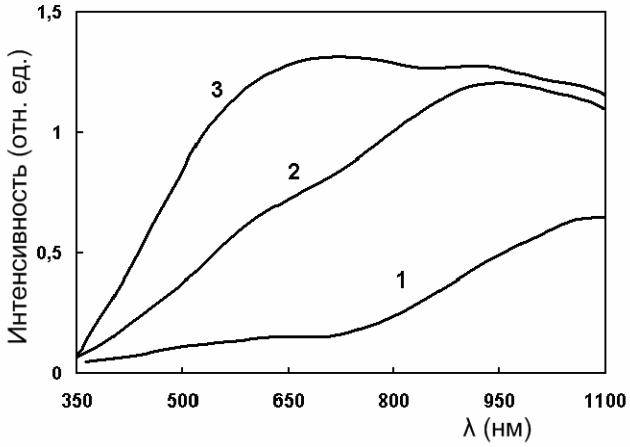


Рис. 4 Спектры поглощения света газохромной пленкой WO_3/Pt, в водородно-воздушной смеси с обьемним содержанием H_2 4% (1), 30% (2) и 100% (3).

Увеличение процентного содержания водорода в воздухе также влияет на быстродействие процесов окращивания пленки WO_3/Pt. Как видно из рис. 5 и рис. 6, скорость окрашивания и обесцвечивания увеличивается в 5 раз при увеличении содержания водорода от 5 об% до 15 об%.

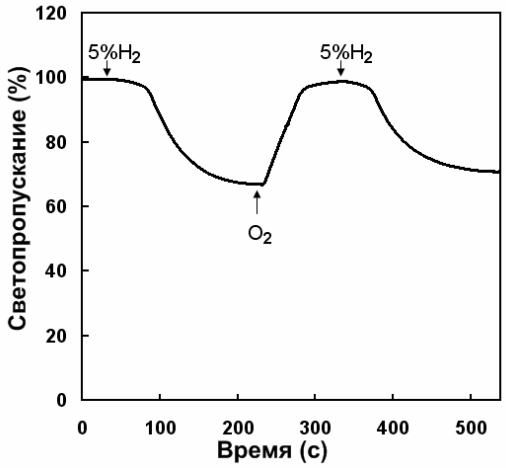


Рис. 5 Зависимость оптического отклика пленки WO_3/Pt от времени в двух циклах окрашивания смесью воздуха с 5 об. % H_2 и следующим обесцвечиванием кислородом воздуха без водорода.

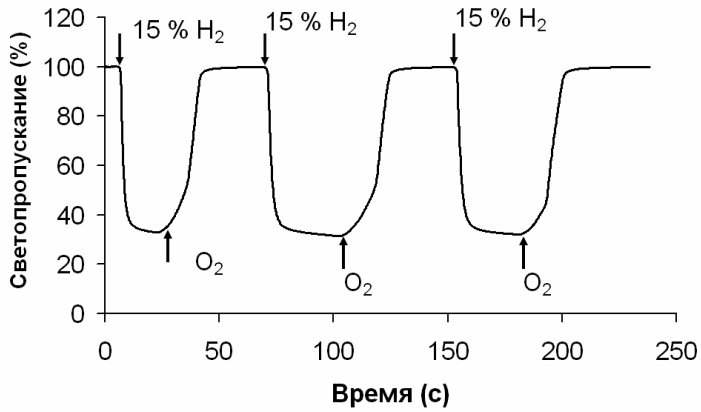


Рис. 6 Зависимость оптического отклика пленки WO_3/Pt от времени в трех циклах окрашивания смесью воздуха с 15 об. % H_2 и последующим обесцвечиванием кислородом воздуха без водорода.

Исследование влияния монооксида углерода на оптические свойства плёнок гидроксида никеля показало, что при комнатной температуре такая плёнка, после предварительного окрашивания в тёмно-коричневый цвет за счёт окисления до NiOOH, устойчива на воздухе. Но при контакте в газовой ячейке с CO происходит её обесцвечивание до величины, зависящей от концентрации этого газа. Спектры оптического пропускания света до действия CO и после эго действия показаны на рис. 7. Согласно результатам измерений оптического пропускания света на длине волны 500 нм, в зависимости от концентрации CO в рабочем объёме ячейки (таблица 1), для плёнки гидроксида никеля толщиной 250 нм наибольшая часть её обесцвечивания приходится на область концентраций CO 1 ÷ 5 об.%.

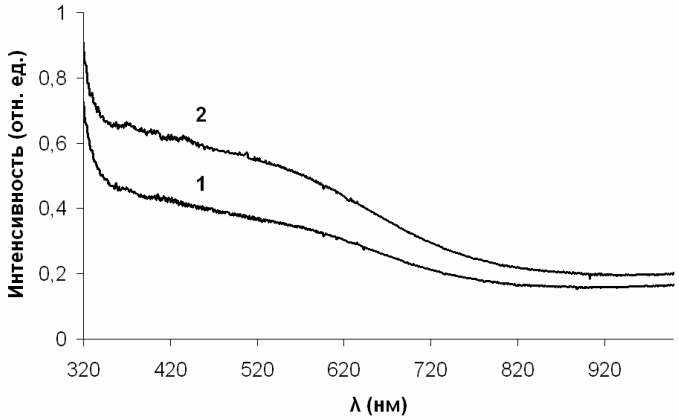


Рис. 7 Спектры пропускания света для пленки NiOOH / $Ni(OH)_2$ на воздухе (1), в атмосфере 5 об. % CO в воздухе (2).

Таблица 1

Интенсивность пропускания света на длине волны 500 нм, в зависимости от концентрации CO

Обьёмное содержание CO в об.% в смеси с воздухом	0	1	2	5	10	20	50	100
Интенсивность пропускание света на длине волны 500 нм в %	10	23	33	55	64	70	81	89

При исследовании механизма газохромного обесцвечивание пленки NiOOH монооксидом углерода, было установлениный, что монооксид углерода выступает только в качестве восстановителя [3], в то время как пары воды принимают участие в обесцвечивании пленки по реакции:

$$2NiOOH + H_2O + CO = 2Ni(OH)_2 + CO_2 \qquad (7)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что пленки V_2O_5/Pt, окрашенные в желтый цвет в атмосфере вордорода, в течении 10 секунд изменяют цвет на зеленый вследствие попадания кислорода из воздуха. 2.
2. Электроосажденные пленки WO_3/Pt более чувствительны к водороду, при появлении взрывоопасных концентраций водорода в воздухе (>5 об.%) контраст и скорость их окраски увеличивается в несколько раз. Полученные пленки перспективны для создания сенсоров для обнаружения взрывоопасных концентраций водорода в воздухе и в технологических емкостях для его хранения.
3. Исследование процессов газохромного обесцвечивание пленок NiOOH показало, что уже при нормальном значении влажности (50-65 %) и комнатной температуре при 1 об.% содержании CO в воздухе пропускание света изменяется почти на 20 %. Эти данные показывают перспективность использования пленок NiOOH /α-$Ni(OH)_2$ в качестве чувствительных оптических элементов сенсоров угарного газа.

Список литературы

1. Фоманюк С.С. Електрохромні властивості катодно осаджених плівок на основі оксидів W, Ni і Nb / С.С. Фоманюк., Ю.С. Краснов., Г.Я. Колбасов., В.Н. Зайченко // Вісник Харківського національного університету. – 2009. – Хімія. Вип. 17(40), №870. – С. 299–304.
2. Колбасов Г.Я. Оптический сенсор водорода на основе плёнки оксида вольфрама / Г.Я. Колбасов, С.В. Волков, Ю.С. Краснов, С.С. Фоманюк // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2008. – №4 – С.27–32.
3. Фоманюк С.С. Електрохромні та газохромні властивості тонких плівок гідрооксиду нікелю / С.С. Фоманюк, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов, В.Н. Зайченко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2011. – №33, спец. вып. – С. 297–306.

Фоманюк С.С. Газохромні властивості плівок оксидів ванадію вольфраму і нікелю / С.С. Фоманюк, І.А. Шпак, Г.Я. Колбасов, Ю.С. Краснов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія". – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 320-328.
Проведено дослідження оптичних властивостей плівок оксидів ванадію, вольфраму і нікелю, в газовій атмосфері, що містить водень і CO. Плівки були одержані электроосадженням і хімічним осадженням з водних розчинів. Встановлено, що плівки оксидів ванадію(V) і вольфраму (VI) з платиновим каталізатором на їх поверхні зворотно змінюють колір при дії газоподібного водню при кімнатній температурі й нормальній вологості. Плівки оксиду вольфраму більше чутливі до водню в повітрі. Плівки оксиду ванадію (V) виявилися чутливими до появи кисню в атмосфері водню. Дослідження впливу монооксиду вуглецю на оптичні властивості плівок гидроксиду нікелю показало, що при кімнатній температурі така плівка, після попереднього забарвлення в темно-коричневий колір за рахунок окислювання до NiOOH, стійка на повітрі. Але при контакті в газовій комірці з CO відбувається її знебарвлення до величини, що залежить від концентрації цього газу. Дослідження процесів газохромного знебарвлення плівок NiOOH показало, що вже при нормальному значенні вологості (50-65%) і кімнатній температурі пропускання свытла при вмісті 1 об. % CO в повітрі змінюється майже на 20 %. Ці дані показують перспективність використання плівок NiOOH /α-$Ni(OH)_2$ у якості чутливих оптичних елементів сенсорів чадного газу.
Ключові слова. газохромні плівки, оксид ванадію, оксид вольфраму, гідрооксид нікелю, оптичні газові сенсори.

GASOCHROMIC PROPERTIES OF FILMS THE OXIDES OF VANADIUM OF TUNGSTEN AND NICKEL

Fomanyuk S.S., Shpak I.A., Kolbasov G.Ya., Krasnov Yu.S.

V.I. Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of National Academy of Sciences Ukraine, Kiev, Ukraine
e-mail: Kolbasov@ionc.kiev.ua

Optical properties of the films of vanadium oxide, tungsten and nickel in a gas atmosphere containing hydrogen and CO were investigated. These films were prepared by electrodeposition and chemical precipitation from aqueous solutions. It was found that films of vanadium oxide (V) and tungsten (VI) with a platinum catalyst on the surface can reversible change of coloring when exposed to hydrogen gas at room temperature and normal humidity. Tungsten oxide films are more sensitive to hydrogen in air. Films of vanadium oxide (V) were sensitive to the appearance of oxygen in the atmosphere of hydrogen. The influence of carbon monoxide on the optical properties of the films of nickel hydroxide showed that at room temperature this film, after previous coloring in dark brown color due to oxidation NiOOH, is stable in air. But when exposed to CO in gas cell its discoloration occurs to a value that depends on the concentration of the gas. Investigation of gasochromic discoloration NiOOH films showed that transmission of light for content CO 1 vol. % in air increases by almost 20% at the normal value of humidity (50-65%) and room temperature. These data show prospects of using NiOOH / α-Ni $(OH)_2$ films as a sensitive elements in the optical sensors of carbon monoxide.
Keywords: Gasochromic films, vanadium oxide, tungsten oxide, nickel hydroxide, optical gas sensors.

References

1. S.S. Fomanyuk, Yu. S. Krasnov, G.Ya. Kolbasov, V.N. Zaichenko. Electrochromic properties of cathodic films based on oxides of W, Ni and Nb // Kharkov University Bulletin. - 2009. . Chemical Series. № 870, Issue 17(40). – P.229-304
2. Kolbasov G.Ya. Optical hydrogen sensor based on tungsten oxide film / G.Ya Kolbasov, S.V. Volkov, Yu.S. Krasnov, S.S. Fomanyuk // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. - 2008. - № 4 - P.27-32.
3. Fomanyuk S.S. Electrochromic and gasochromic properties thin films of nickel hydroxide / S.S. Fomanyuk, G.Ya Kolbasov, Yu.S. Krasnov, V.N. Zaychenko // Metal physics and advanced technologies. - 2011. - № 33, Special Issue. - P. 297-306.

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 329-334.

УДК 546.650 + 547.77 + 548.3 + 535.372

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА

Шульгин В.Ф.[1], Бекирова З.З.[1], Конник О.В.[2]

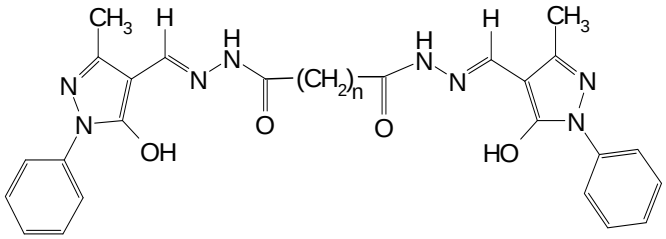
[1]Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
[2]Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, Севастополь, Украина
E-mail: vshul@crimea.edu

Описаны синтез и строение комплексов европия(III) и тербия(III) на основе ацилдигидразонов некоторых предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (H_4L) общей формулы $[Ln_2(H_2L^n)_3]\cdot Solv$. Состав и строение соединений подтверждены данными элементного и термогравиметрического анализов, а также методом ИК-спектроскопии.
Ключевые слова. европий, тербий, формилпиразолон.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия значительно увеличился интерес к координационным соединениям лантанидов на основе 4-ацилпиразолонов, что связано с разнообразием их свойств и расширением сферы их практического применения в науке, медицине и технике, включая получение ферромагнетиков, высокотемпературных сверхпроводников, оптических светодиодов, новых источников света и функциональных материалов различного назначения [1, 2]. Однако комплексы лантанидов с производными 4-ацилпиразолонов остаются мало изученными.

Целью настоящей работы является изучение состава и особенностей строения координационных соединений европия(III) и тербия(III) на основе дигидразонов некоторых предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она.



n = 1 - 4

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез бинуклеирующих лигандов проводили по следующей методике. К раствору 2,02 г (0,01 моль) 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5, полученного по литературной методике [3], в 20 мл этилового спирта добавили 0,73 г (0,005 моль) дигидразида соответствующей кислоты. Образовавшуюся смесь перемешивали на магнитной мешалке при незначительном нагревании 1 час и оставили на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли этиловым спиртом и высушили на воздухе. Выход продукта составил 80–90%.

Синтез координационных соединений проводился по следующей методике. К суспензии 0,770 г (0,0015 моль) дигидразона в 20 мл этилового спирта добавили 0,738 г (0,002 моль) гептагидрата хлорида или нитрата соответствующего лантанида и перемешивали на магнитной мешалке при слабом нагревании 2 часа. Полученный раствор перемешивали на магнитной мешалке 30 мин. и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе. Получены мелкокристаллические вещества кремового цвета. Выход составил 70–85%. Состав и строение соединений установлены на основании данных элементного и термогравиметрического анализа, а также ИК-спектроскопии. По данным элементного и термического анализа состав комплексов отвечает формуле $[Ln_2(H_2L^n)_3]\cdot Solv$ (табл. 1).

Термограмма получали на Q-дериватографе системы *Паулик-Паулик-Эрдей* в статической воздушной атмосфере, скорость нагревания 10 ^oK/мин, держатель образца – керамический тигель без крышки, эталон – прокаленный оксид алюминия. ИК-спектры образцов, спрессованных с KBr, исследовали в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ на Фурье-спектрофотометре *Nicolet Nexus 470*.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термограммы соединений I–VIII однотипны. Десольватация комплексов происходит в довольно широком интервале температур и сопровождается хорошо выраженным эндотермическим эффектом с минимумом на кривой ДТА при 100–150 ^oC. Данный процесс сопровождается потерей 7–22% массы образца, что отвечает процессам удаления внешнесферных молекул растворителей. В области 160–250^oC на кривой ТГА наблюдается слабо выраженная полочка, отвечающая области стабильности десольватированного соединения. Повышение температуры до 480–600^oC приводит к медленной потере массы, вызванной термоокислительной деструкцией бинуклеирующего лиганда с последующим выгоранием органического остатка. Процесс сопровождается широким экзотермическим эффектом с максимумом на кривой ДТА при 350–510^oC и заканчивается при температуре 600–700^oC.

С целью определения способа координации лиганда были изучены ИК-спектры исследуемых диацилдигидразонов и комплексов на их основе. Отнесение полос поглощения выполнено с использованием характеристических частот колебаний органических радикалов и функциональных групп, присущих исследуемым соединениям [4, 5].

Таблица 1

Состав и данные элементного и термогравиметрического анализа синтезированных координационных соединений

Соединение (№)	Найдено, %			Вычислено, %		
	C	H	Solv	C	H	Solv
$[Eu_2(H_2L^1)_3]\cdot C_2H_5OH\cdot 8H_2O$ **(I)**	46,88	4,80	10	46,48	4,43	10
$[Eu_2(H_2L^2)_3]\cdot Py\cdot 8H_2O$ **(II)**	47,06	4,65	13	46,81	4,75	14
$[Eu_2(H_2L^3)_3]\cdot 2C_2H_5OH\cdot 12H_2O$ **(III)**	46,96	4,77	14	46,58	5,20	14
$[Eu_2(H_2L^4)_3]\cdot 16H_2O$ **(IV)**	45,77	5,08	13	45,57	5,24	13
$[Tb_2(H_2L^1)_3]\cdot 2{,}5C_2H_5OH\cdot 3H_2O$ **(V)**	48,88	4,70	7	48,90	4,33	8
$[Tb_2(H_2L^2)_3]\cdot Py\cdot 12H_2O$ **(VI)**	46,78	4,58	14	46,35	4,70	14
$[Tb_2(H_2L^3)_3]\cdot C_2H_5OH\cdot 13H_2O$ **(VII)**	45,70	4,54	12	45,77	5,05	12
$[Tb_2(H_2L^4)_3]\cdot 18H_2O$ **(VIII)**	49,43	4,99	14	49,11	5,43	14

Отнесение полос в ИК-спектрах исследуемых соединения несколько осложнена из-за наложения в области 1300–1700 $см^{-1}$ полос поглощения, которые отвечают валентным колебаниям групп C=O, C=C(ароматической системы), C=N (пиразольного фрагмента)а также C–O енольной группы. Наиболее информативные полосы поглощения данных диацилдигидразонов и комплексов на их основе представлены в таблице 2.

Полосы валентных колебаний связи C–H метильных и метиленовых групп наблюдаются в области 2988–2980 $см^{-1}$ и их интенсивность увеличивается с увеличение числа метиленовых групп в спейсере. Деформационные колебания этих групп наблюдаются в области 1456–1450 $см^{-1}$. В области 3070–3044 $см^{-1}$ можно идентифицировать валентные колебания связи C–H пиридильного фрагмента. Валентные колебания связи углерод-углерод ароматической системы, а также валентные колебания связи C=N пиразольного фрагмента должны регистрироваться в области 1580±30 $см^{-1}$, однако их достаточно сложно определить в ИК-спектре в связи с наложением полос валентных колебания связей C=O, C-O енольного фрагмента, интенсивность которых значительно выше.

Полоса «амид-I» в диацилдигидразонах регистрируется при 1668 $см^{-1}$ и при образовании координационных соединений I – VIII наблюдается ее смещение в область 1628–1658 $см^{-1}$. Полоса валентных колебаний азометиновой группы смещается от 1612–1614 к 1618–1622 $см^{-1}$. Валентные колебания связи углерод – кислород енольной группы в свободных лигандах регистрируются при 1594 $см^{-1}$. При координации данная полоса смещается в область 1536–1546 $см^{-1}$.

Деформационные колебания NNH свободных лигандов проявляются при 1498–1500 $см^{-1}$ и при комплексообразовании практически не смещаются, что свидетельствует о сохранении амидной формы гидразонного фрагмента. В области 408–430 $см^{-1}$ и 618–624 $см^{-1}$ наблюдаются полосы, характерные для валентных колебаний связей лантанид–азот (ν(Ln–N)) и лантанид–кислород (ν(Ln–O)), соответственно. Валентные колебания гидроксильных групп внешнесферных молекул воды и спирта наблюдаются в виде уширенных полос в области 3300–3200 $см^{-1}$.

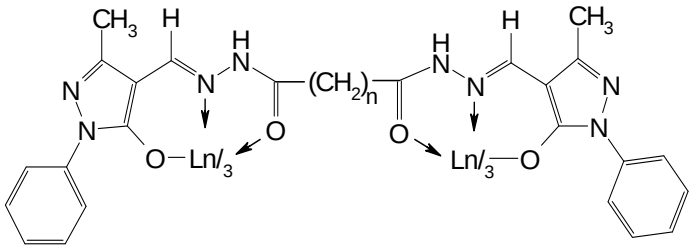
Таблица 2

Наиболее информативные полосы поглощения (ν_{max}, $см^{-1}$) в ИК-спектрах исследуемых координационных соединений и пролигандов

Соединение	«амид I»	ν(C=N)	ν(C–O)	δ(N–NH)	ν(Ln–O)	ν(Ln–N)
H_4L^1	1666	1612	1594	1498	-	-
XIII	1642	1620	1536	1500	620	412
XXI	1650	1622	1538	1500	622	408
H_4L^2	1668	1612	1594	1500	-	-
XIV	1632	1622	1530	1502	624	408
XXII	1644	1622	1538	1500	624	410
H_4L^3	1668	1614	1594	1498	-	-
XV	1630	1622	1536	1500	622	424
XXIII	1632	1622	1538	1500	622	422
H_4L^4	1668	1614	1594	1498	-	-
XVI	1632	1618	1536	1498	624	426
XXIV	1632	1618	1542	1500	622	426

Ранее нами были описаны структуры координационных соединения лантана на основе сукцинилдигидразона 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [6], а также комплекса самария с ацилдигидразоном малоновой кислоты и 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она [7]. По данным рентгеноструктурного анализа комплексы имеют биядерное строение. Координационные полиэдры образованы тремя эквивалентными группами атомов азота и кислорода гидразонной группировки и связаны тремя углеводородными мостиками. Геометрия координационного полиэдра может быть описана как слегка искаженная горизонтальная трехшапочная тригональная призма.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что координационные соединения I–VIII имеют аналогичное строение:



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В результате проведенных исследований установлено, что координационные соединения ацилгидразонов предельных дикарбоновых кислот и 3-метил-1-фенил-4-формил-5-гидроксипиразола с катионами европия(III) и тербия(III) имеют состав $[Ln_2(H_2L^n)_3]\cdot Solv$ и биядерное строение.
2. Лиганды находятся в дважды депротонированной амидной форме и связывают два катиона металла.

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. Marchetti F. Acylpirazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // Coord. Chem. Rev. - 2005. - Vol. 249. - P. 2909–2945.
3. Квитко И.Я. О строении продукта гидролиза 1-фенил-3-метил-4-диметиламинометилен-5-пиразолона / И.Я. Квитко, Б.А. Порай-Кошиц // ЖОХ. -1964. – Т.34, № 9. – С. 3005–3012.
4. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Application in Inorganic Chemistry / K. Nakamoto – New Jercy: Hoboken, 2009. – 419 p.
5. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part B: Application in Coordination Organometallic and Bioinorganic Chemistry / K. Nakamoto – New Jercy: Hoboken, 2009. – 408 p.
6. Шульгин В.Ф. Молекулярное строение биядерного комплеса лантана с сукцинилдигидразоном 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин, З.З. Бекирова, О.В. Конник, Г.Г.Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки ТНУ. Серия «Биология, химия». - 2011. - Т. 24(63), № 1 - С.220–224.
7. Шульгин В.Ф. Кристаллическая структура биядерного комплекса самария на основе дигидразона малоновой кислоты и 1-фенил-3-метил-4-формилпиразолона-5 / В.Ф. Шульгин,З.З. Бекирова, О.В. Конник, Г.Г.Александров, И.Л. Еременко // Ученые записки ТНУ. Серия «Биология, химия». – 2012 – Т. 25(64) №1 – С. 314–319.

Шульгін В.Ф. Координаційні сполуки європію(III) та тербію(III) на основі ацилдигідразонів 3-метіл-1-феніл-4-формілпіразол-5-она / В.Ф. Шульгін, З.З. Бекірова, О.В. Коннік // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 329-334.

Описано синтез і будову комплексів європію(III) і тербію(III) на основі ацілдигідразонів деяких насичених дикарбонових кислот і 3-метил-1-феніл-4-формілпіразол-5-ону (H_4L) загальною формулою $[Ln_2(H_2L^n)_3]\cdot Solv$. Склад і будову сполук підтверджено даними елементного і термогравіметричного аналізу, а також ІЧ-спектроскопії.

Ключові слова. європій, тербій, формілпіразолон.

THE EUROPIUM(III) AND TERBIUM(III) COORDINATION COMPOUNDS BASED ON ACYLBISHYDRAZONES OF 3-METHYL-1-PHENYL-4-FORMYLPYRAZOL-5-ONE

Shul'gin V.F.[1], Bekirova Z.Z.[1], Konnik O.V.[2]

[1]Taurida National V.I. Vernadsky University, Simferopol, Ukraine
[2]Sevastopol Research and Production Center of Standardization, Metrology andcertification, Sevastopol, Ukraine
E-mail: vshul@crimea.edu

Lanthanide coordination chemistry has seen a considerable increase in interest in recent years due to potential applications in a variety of fields, including catalysis, biochemical and analysis. The interest of lanthanides coordination compounds based on 4-acylpyrazolons has increased significantly due to the diversity of their properties and expansion of their practical applications in science, medicine and technology, including the receipt of ferromagnetic materials, high-temperature superconductors, OLED new light sources, functional materials for various purposes. However, the lanthanides complexes of 4-acylpyrazolons haven't studied in full.

The purpose of this paper is to study the features of the structure and composition of the europium(III) and terbium(III) coordination compounds based on acylbishydrazones of some saturated dicarbonic acids and 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one.

Coordination compounds were synthesized by reacting of acylbishydrazone with a lanthanide salt in the presence of pyridine as a base. The composition and structure of compounds were studied by elemental, thermal analysis and IR spectroscopy. The general formula of investigated complexes is $[Ln_2(H_2L^n)_3]\cdot Solv$. All complexes have similar thermal behaviors. The DTA curves of the complexes have an endothermic peak between 100 and 150^{o}C, the corresponding TG curves show that the weight loss in each complex is equal to excision of solvent molecules. Coordination compounds are stable up to 160–250 ^{o}C. There are exothermic peaks appear around 350–510^{o}C. The results of termal analysis are in accordance with the compositions of the compounds determined by elemental analyses.

The offset of main stretching frequencies of the IR spectra of the ligand (H_4L) and complexes show the formation of coordination compouds. The IR spectra of complexes are very. The "amid I" band of free ligand is at 1668 sm^{-1}, in the spectra of complexes it shifts at 1628–1658 sm^{-1}. The frequency of valent vibration of azomethine group is at 1612–1614 sm^{-1} at free ligand and it's shift to 1618–1622 sm^{-1} at the spectra of complexes. The ν(C–O) of enol group shifts from 1594 sm^{-1} to 1536–1546 sm^{-1} upon complexation. The δ(NNH) in the the spectras of ligand and complexes is at nearly 1498 sm^{-1} that indicate the saving amide form of hydrazone fragment. All of the IR-spectroscopy data confirm the fact that there is a conjugate chelate ring formed by hydrozones groups of ligands. It was found that the compounds have the binuclear structure. The ligand is in twice deprotonated form.

Keywords: europium, terbium, formylpyrazolon.

Поступила в редакцию 22.08.2013 г.

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 26 (65). 2013. № 3. С. 335-342.

УДК 547.918:547.564.4:543.42

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ СОЛОДКИ И ПЛЮЩА С ПАРАЦЕТАМОЛОМ

Яковишин Л.А.[1], Гришковец В.И.[2], Корж Е.Н.[1], Дегтяр А.Д.[1], Клименко А.В.[1]

[1]Севастопольский национальный технический университет, Севастополь, Украина
[2]Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, Симферополь, Украина
E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Методом спектрофотометрии исследовано комплексообразование моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама), α-хедерина (3-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабинопиранозида хедерагенина) и хедерасапонина С (3-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабинопиранозил-28-*O*-α-*L*-рамнопиранозил-(1→4)-*O*-β-*D*-глюкопиранозил-(1→6)-*O*-β-*D*-глюкопиранозидом хедерагенина) с парацетамолом в водных растворах. Показано, что α-хедерин, хедерасапонин С и глицирам образуют с парацетамолом комплексы состава 1:1. Определены константы устойчивости комплексов. Рассчитаны свободные энергии Гиббса процессов комплексообразования.

Ключевые слова. тритерпеновые гликозиды, глицирризиновая кислота, глицирам, α-хедерин, хедерасапонин С, парацетамол, молекулярный комплекс, спектрофотометрия, константа устойчивости.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из самых значимых анальгетиков-антипиретиков является парацетамол (*napa*-ацетаминофенол, Par, рис. 1) [1]. Однако при длительном применении он оказывает нефротоксическое и гепатотоксическое действие [1, 2]. Для снижения побочных эффектов и терапевтических доз лекарственных веществ предложено их клатрирование растительными гликозидами [3].

Начато исследование комплексообразования тритерпеновых гликозидов α-хедерина (3-O-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-O-α-*L*-арабинопиранозида хедерагенина, гликозид **1**, рис. 1) и хедерасапонина С (3-O-α-*L*-рамнопиранозил-(1→2)-O-α-*L*-арабинопиранозил-28-O-α-*L*-рамнопиранозил-(1→4)-O-β-*D*-глюкопиранозил-(1→6)-O-β-*D*-глюкопиранозида хедерагенина, гликозид **2**, рис. 1) [4, 5]. Тритерпеновые гликозиды **1** и **2** характерны для растений различных видов рода плющ *Hedera* L. [6]. Получены молекулярные комплексы глицирризиновой кислоты, являющейся преобладающим тритерпеновым гликозидом корней солодки *Glycyrrhiza glabra* L., и ее моноаммонийной соли (глицирама, GC, рис. 1) с различными фармаконами [7, 8].

Недавно изучено комплексообразование Par с гликозидами **1** и **2** методом электроспрей-ионизационной масс-спектрометрии [9]. В продолжение исследования комплексообразования Par с тритерпеновыми гликозидами нами рассмотрено их взаимодействие в водных растворах методом спектрофотометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Использовали образец GC фирмы Calbiochem (США). Тритерпеновые гликозиды **1** и **2** выделяли из листьев плющей крымского *Hedera taurica* Carr. и канарского *Hedera canariensis* Willd. (Araliaceae Juss.). Методики выделения и установления строения приведены в работах [10, 11].

УФ-спектры получены при температуре 19 °С на спектрофотометре Unico UV-Vis 4802 (США) в кварцевых кюветах (*l*=1 см). Для составления изомолярных серий использовали 10^{-4} М водные растворы Par, GC и гликозидов **1** и **2** (pH 7,2, фосфатный буфер Na_2HPO_4–NaH_2PO_4). Полученные смеси выдерживали при температуре 19 °С в течение 40 мин при постоянном перемешивании.

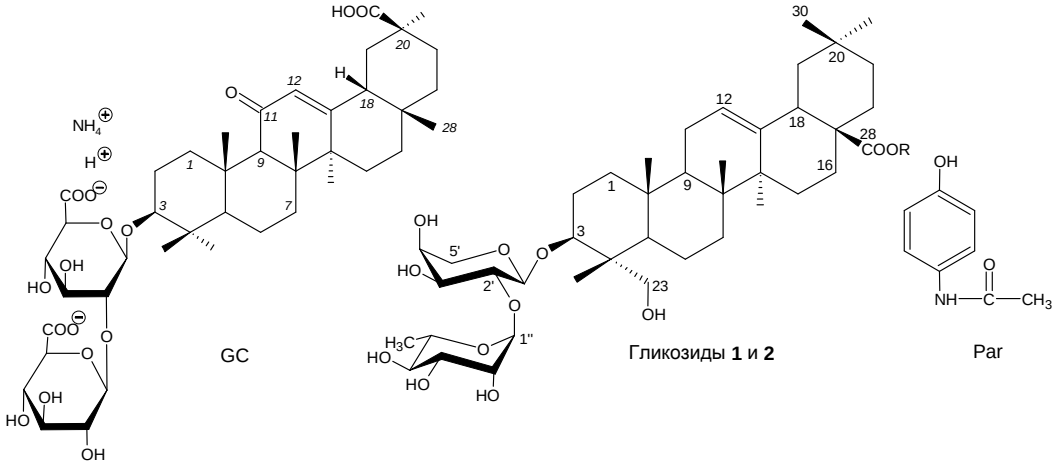


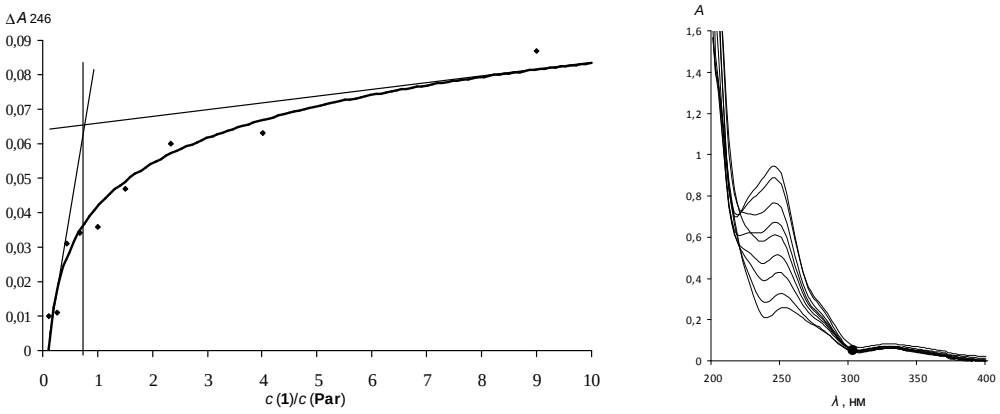
Рис. 1. Парацетамол (Par), моноаммонийная соль глицирризиновой кислоты (глицирам, GC) и гликозиды α-хедерин (**1**; R=H) и хедерасапонин С (**2**; R=←βGlc$_p$-(6←1)-βGlc$_p$-(4←1)-αRha$_p$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав комплексов Par с тритерпеновыми гликозидами определен методом изомолярных серий (методом Остромысленского–Жоба) [12]. Изомолярные кривые, полученные для смесей Par с гликозидами **1** и **2**, приведены на Рис. 2 А и 3 А. На их основе для комплексов Par с гликозидами **1** и **2** установлен состав 1:1. Ранее в масс-спектрах (ионизация электрораспылением) смесей Par с гликозидами **1** и **2** были идентифицированы пики ионов $[M^{\mathbf{1}}+M^{\mathbf{Par}}-H]^-$, $[M^{\mathbf{2}}+M^{\mathbf{Par}}-H]^-$ и $[M^{\mathbf{2}}+M^{\mathbf{Par}}+H]^+$ [9], также отвечающие комплексам состава 1:1. Полученные недавно комплексы гликозидов **1** и **2** с рядом лекарственных веществ в большинстве случаев имеют аналогичный состав [4, 15].

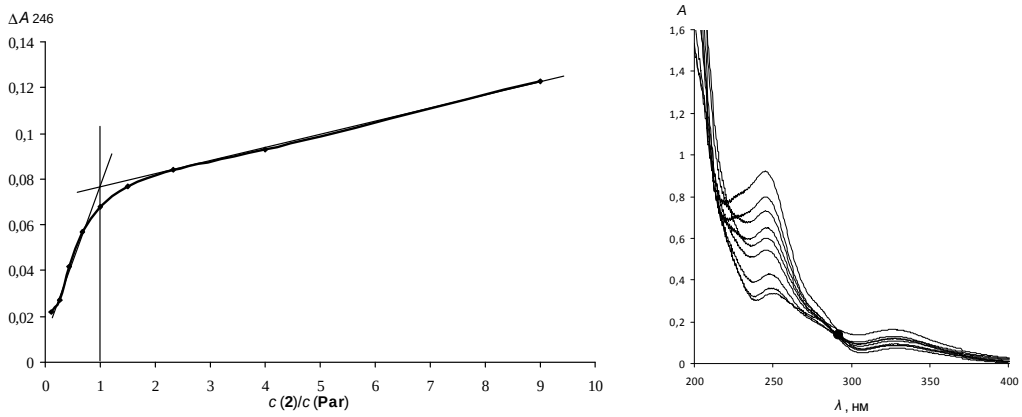
Состав комплекса Par с GC определен на длине волны поглощения GC (258 нм; рис. 4) и Par (246 нм; рис. 5 А). При этом получены молярные отношения ≈1,0, что отвечает составу комплекса 1:1. Комплексы аналогичного состава были получены

для глицирризиновой кислоты и GC с некоторыми биологически активными молекулами [7, 8, 13, 14].



А **Б**

Рис. 2. Зависимость изменения оптической плотности Δ*A* от соотношения компонентов изомолярной серии при λ=246 нм (c(Par)=10^{-4} М, c(**1**)=10^{-4} М (А), pH 7,2) (А) и кривые поглощения изомолярной серии растворов (c(Par)=10^{-4} М, c(**1**)=10^{-4} М, pH 7,2) (Б).



А **Б**

Рис. 3. Зависимость изменения оптической плотности Δ*A* от соотношения компонентов изомолярной серии при λ=246 нм (c(Par)=10^{-4} М, c(**2**)=10^{-4} М, pH 7,2) (А) и кривые поглощения изомолярной серии растворов (c(Par)=10^{-4} М, c(**2**)=10^{-4} М, pH 7,2) (Б).

Спектр поглощения изомолярной серии растворов Par и гликозида **1** имеет изобестическую точку при 302 нм (рис. 2 Б). Для изомолярной серии, составленной

для растворов Par и гликозида **2**, изобестическая точка найдена при 290 нм (рис. 3 Б). Спектр поглощения изомолярной серии Par–GC имеет изобестические точки при 252 и 284 нм (рис. 5 Б). Наличие изобестических точек указывает на формирование лишь одного типа комплексов между Par и гликозидами.

В растворах устанавливаются равновесия между Par и гликозидами следующего вида:

$$\text{Par + glycoside } \mathbf{1} \rightleftarrows \text{Par·glycoside } \mathbf{1}$$
$$\text{Par + glycoside } \mathbf{2} \rightleftarrows \text{Par·glycoside } \mathbf{2}$$
$$\text{Par + GC} \rightleftarrows \text{Par·GC}$$

$$K_{\text{Par·}\mathbf{1}} = \frac{[\text{Par}\cdot\text{glycoside } \mathbf{1}]}{[\text{Par}][\text{glycoside } \mathbf{1}]};\ K_{\text{Par·}\mathbf{2}} = \frac{[\text{Par}\cdot\text{glycoside } \mathbf{2}]}{[\text{Par}][\text{glycoside } \mathbf{2}]};\ K_{\text{Par·GC}} = \frac{[\text{Par}\cdot\text{GC}]}{[\text{Par}][\text{GC}]}, \quad (1)$$

где $K_{\text{Par·}\mathbf{1}}$, $K_{\text{Par·}\mathbf{2}}$ и $K_{\text{Par·GC}}$ – константы равновесия, являющиеся константами устойчивости соответствующих комплексов.

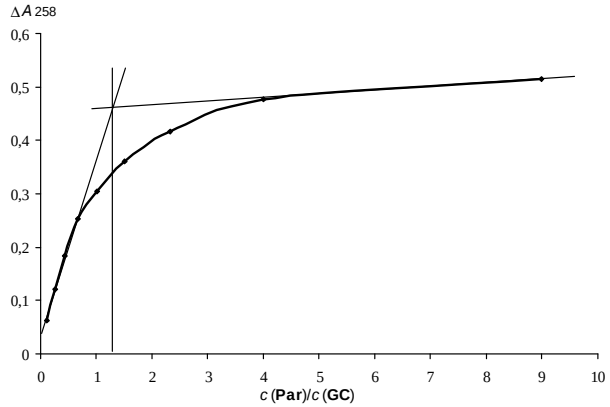


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности ΔA от соотношения компонентов изомолярной серии при λ=258 нм (pH 7,2): c(Par)=10^{-4} M, c(GC)=10^{-4} M.

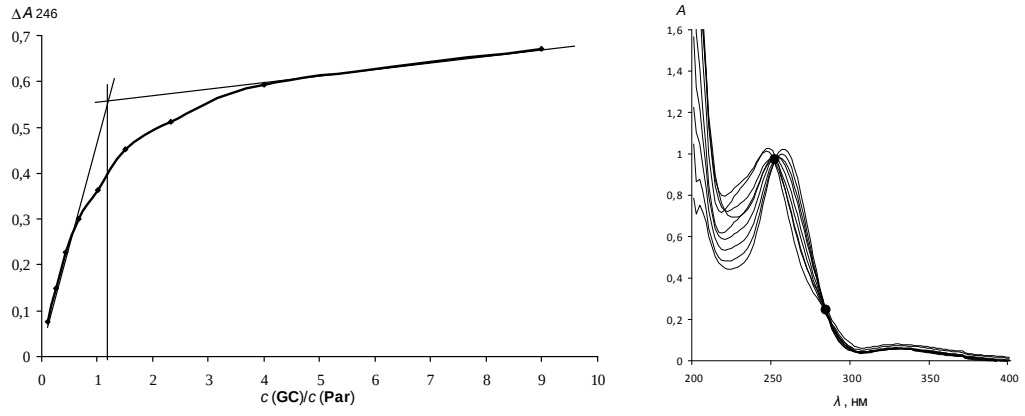
На основе изомолярных кривых по формуле 2 рассчитали константы нестойкости комплексов $K_н$ ($K_н$=1/K) по методу [16], применимому для комплексов состава 1:1.

$$K_н = \frac{\alpha^2 c}{1-\alpha}, \quad (2)$$

где c – концентрация вещества, M, а α – степень диссоциации комплекса, которую находили по формуле 3.

$$\alpha = \frac{\Delta A_0 - \Delta A_1}{\Delta A_0}, \qquad (3)$$

где ΔA_0 – изменение оптической плотности, соответствующее комплексу при полном отсутствии диссоциации, а ΔA_1 – изменение оптической плотности, соответствующее значению на фактической кривой.



А **Б**

Рис. 5. Зависимость изменения оптической плотности ΔA от соотношения компонентов изомолярной серии при λ=246 нм (c(Par)=10^{-4} М, c(GC)=10^{-4} М, pH 7,2) (А) и кривые поглощения изомолярной серии растворов (c(Par)=10^{-4} М, c(GC)=10^{-4} М, pH 7,2) (Б).

Свободная энергия Гиббса ΔG для процессов комплексообразования определена по формуле 4. Результаты расчетов K и ΔG приведены в табл. 1.

$$\Delta G = -2,3RT \lg K . \qquad (4)$$

Установлено, что $K_{\text{Par}\cdot\mathbf{1}} < K_{\text{Par}\cdot\mathbf{2}}$, поэтому комплекс гликозида **2** является более устойчивым (табл. 1). При анализе масс-спектров также было показано, что относительная интенсивность пика иона комплекса $[M^{\mathbf{2}}+M^{\mathbf{Par}}-H]^-$ больше, чем у иона $[M^{\mathbf{1}}+M^{\mathbf{Par}}-H]^-$ [9]. Для недавно полученных комплексов гликозидов **1** и **2** с аспирином и левомицетином были найдены K, равные 10^3–10^4 M^{-1} [15, 17].

При определении термодинамических параметров комплекса Par с GC при 246 и 258 нм получены близкие значения $K_{\text{Par}\cdot\text{GC}}$ (табл. 1). У ранее описанных комплексов фармаконов с глицирризиновой кислотой и GC состава 1:1 K составляли 10^3–10^5 M^{-1} [7, 17].

Таблица 1

Термодинамические параметры комплексообразования Par с GC и гликозидами 1 и 2 в водных растворах при 19 °С (pH 7,2)

Комплекс	K, $М^{-1}$	ΔG, Дж/моль
Par·**1**	$2{,}72\cdot10^4$	$-2{,}48\cdot10^4$
Par·**2**	$7{,}35\cdot10^5$	$-3{,}28\cdot10^4$
Par·GC	$8{,}44\cdot10^4$ (при λ=246 нм) $9{,}18\cdot10^4$ (при λ=258 нм)	$-2{,}75\cdot10^4$ (при λ=246 нм) $-2{,}77\cdot10^4$ (при λ=258 нм)

В агликонных частях **1** и GC содержится по одной группе COOH. У гликозида **2** в агликонной части отсутствуют COOH группа. Очевидно, что существенная роль в стабилизации комплексов Par с **1** и GC не принадлежит водородным связям с участием этих групп COOH, т.к. $K_{Par\cdot\mathbf{1}}<K_{Par\cdot GC}<K_{Par\cdot\mathbf{2}}$. Межмолекулярное взаимодействие гликозидов с Par происходит за счет OH-групп моносахаридных остатков. Наибольшую устойчивость комплекса гликозида **2** можно объяснить наличием большего количества OH-групп, способных образовать дополнительные водородные связи с группами O–H, N–H и C=O в молекуле Par. Кроме того, возможны гидрофобные взаимодействия неполярной агликонной части гликозидов с бензольным кольцом Par.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые получены комплексы тритерпеновых гликозидов плюща и солодки с парацетамолом в водных растворах. Комплексообразование исследовано спектрофотометрически.
2. Методом изомолярных серий установлено, что супрамолекулярные комплексы Par с гликозидами плюща **1** и **2** имеют состав 1:1. Комплекс Par с GC характеризуется составом 1:1.
3. Рассчитаны K комплексов гликозидов с Par. Показано, что $K_{Par\cdot\mathbf{1}}<K_{Par\cdot GC}<K_{Par\cdot\mathbf{2}}$. Для процессов комплексообразования найдены ΔG.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства: в 2 т. / М.Д. Машковский. – [13-е изд.]. – Харьков: Торсинг, 1997. – Т. 2. – С. 163–164.
2. Updates on acetaminophen toxicity / A.K. Rowden, J. Norvell, D.L. Eldridge, M.A. Kirk // Med. Clin. N. Am. – 2005. – Vol. 89. – P. 1145–1159.
3. 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.
4. Molecular complexation of ivy saponins with some drugs and biologically active substances / L.A. Yakovishin, V.I. Grishkovets, G. Schroeder, N.I. Borisenko // Functionalized molecules – synthesis, properties and application; ed. V.I. Rybachenko. – Donetsk: Schidnyj wydawnyczyj dim, 2010. – Chapter 4. – P. 85–103.
5. Complexation of triterpene and steroid glycosides with aromatic proteinogenous amino acids / L. Yakovishin, V. Grishkovets, A. Kovalenko [et al.] // From molecules to functional architecture.

Supramolecular interactions; ed. V.I. Rybachenko. – Donetsk: East Publisher House, 2012. – 538 p. – Chapter 4. – P. 71–86.
6. Hostettmann K. Saponins / K. Hostettmann, A. Marston. – Cambrige: Cambrige University Press, 1995. – 548 p.
7. Tolstikova T.G. The complexes of drugs with carbohydrate-containing plant metabolites as pharmacologically promising agents / T.G. Tolstikova, M.V. Khvostov, A.O. Bryzgalov // Mini Rev. Med. Chem. – 2009. – Vol. 9, № 11. – P. 1317–1328.
8. Polyakov N.E. Glycyrrhizic acid as a novel drug delivery vector: synergy of drug transport and efficacy / N.E. Polyakov, T.V. Leshina // Open Conf. Proc. J. – 2011. – Vol. 2. – P. 64–72.
9. Электроспрей-ионизационная масс-спектрометрия смесей тритерпеновых гликозидов с парацетамолом / Лекарь А.В., Ветрова Е.В., Борисенко Н.И. [и др.] // Журн. прикл. спектр. – 2010. – Т. 77, № 5. – С. 668–672.
10. Тритерпеновые гликозиды *Hedera taurica* I. Строение таурозида Е из листьев *Hedera taurica* / А.С. Шашков, В.И. Гришковец, А.А. Лолойко [и др.] // Химия природ. соедин. – 1987. – № 3. – С. 363–366.
11. Тритерпеновые гликозиды *Hedera canariensis* I. Строение гликозидов L-A, L-B_1, L-B_2, L-C, L-D, L-E_1, L-G_1, L-G_2, L-G_3, L-G_4, L-H_1, L-H_2 и L-I_1 из листьев *Hedera canariensis* / В.И. Гришковец, Д.Ю. Сидоров, Л.А. Яковишин [и др.] // Химия природ. соедин. – 1996. – № 3. – С. 377–383.
12. Булатов М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа / М.И. Булатов, И.П. Калинкин. – [5-е изд.]. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
13. Молекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с цитратом силденафила / Л.А. Яковишин, Д.Ю. Белаш, И.Р. Яровой, В.И. Гришковец // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2011. – Т. 9, вип. 3 (35). – С. 60–63.
14. Яковишин Л.А. Молекулярный комплекс моноаммонийной соли глицирризиновой кислоты (глицирама) с β-циклодекстрином / Л.А. Яковишин // Журн. орг. та фарм. хімії. – 2012. – Т. 10, вип. 4 (40). – С. 71–75.
15. Яковишин Л.А. Спектрофотометрия молекулярного комплексообразования тритерпеновых гликозидов солодки и плюща с аспирином / Л.А. Яковишин // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Сер. «Биология, химия». – 2012. – Т. 25 (64), № 4. – С. 279–284.
16. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах / А.К. Бабко. – К.: Изд-во АН УССР, 1955. – 328 с.
17. Матеріали наук.-практ. конф. з міжнар. уч. «Актуальні питання біології, екології, медицини та фармакології», 26–27 вер. 2013 р., Дніпропетровськ. – Харків: Екограф. – 2013. – С. 109–110.

Яковішин Л.О. Супрамолекулярні комплексі тритерпенових глікозидів солодцю та плюща з парацетамолом / Л.О. Яковішин, В.І. Гришковець, О.М. Корж, О.Д. Дегтяр, А.В. Клименко // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Сєрія „Біологія, хімія”. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 335-342.

Методом спектрофотометрії досліджено комплексоутворення моноамонійної солі гліциризинової кислоти (гліцираму), α-хедерину (3-*O*-α-*L*-рамнопіранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабінопіранозиду хедерагеніну) та хедерасапоніну С (3-*O*-α-*L*-рамнопіранозил-(1→2)-*O*-α-*L*-арабінопіранозил-28-*O*-α-*L*-рамнопіранозил-(1→4)-*O*-β-*D*-глюкопіранозил-(1→6)-*O*-β-*D*-глюкопіранозиду хедерагеніну) з парацетамолом у водних розчинах. Показано, що α-хедерин, хедерасапонін С і гліцирам утворюють з парацетамолом молекулярні комплекси складу 1:1. Визначено константи стійкості комплексів. Розраховано вільні енергії Гіббса процесів комплексоутворення.

Ключові слова. тритерпенові глікозиди, гліциризинова кислота, гліцирам, α-хедерин, хедерасапонін С, парацетамол, молекулярний комплекс, спектрофотометрія, константа стійкості.

SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF LICORICE AND IVY TRITERPENE GLYCOSIDES WITH PARACETAMOL

Yakovishin L.A.[1], Grishkovets V.I.[2], Korzh E.N.[1], Degtyar A.D.[1], Klimenko A.V.[1]

[1]Sevastopol National Technical University, Sevastopol, Ukraine
[2]Taurida V.I. Vernadsky National University, Simferopol, Ukraine
E-mail: chemsevntu@rambler.ru

Paracetamol (*para*-acetaminophenol, Par) is currently one of the most common medicines. It exhibits analgesic and weak anti-inflammatory activity. Nephrotoxic and hepatotoxic effects occur with prolonged use. One possible method for reducing therapeutic doses of drugs, increasing their solubility, and expanding the spectrum of biological activity is to form clathrates with plant saponins.

Triterpene glycosides α-hederin (hederagenin 3-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-*O*-α-*L*-arabinopyranoside, glycoside **1**) and hederasaponin C (hederagenin 3-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→2)-*O*-α-*L*-arabinopyranosyl-28-*O*-α-*L*-rhamnopyranosyl-(1→4)-*O*-β-*D*-glucopyranosyl-(1→6)-*O*-β-*D*-glucopyranoside, glycoside **2**) are suggested as perspective molecular complexing agents. Glycosides **1** and **2** were discovered in representatives of most species of the ivy genus *Hedera* L., in which they are dominant saponins. Glycyrrhizic acid is the main triterpene saponin of licorice roots *Glycyrrhiza glabra* L. Molecular complexes of glycyrrhizic acid and monoammonium glycyrrhizate (glycyram, GC) with different pharmacons were prepared.

We prepared molecular complexes of ivy and licorice triterpene glycoside with Par. Using a method of spectrophotometry, the complexation of Par with **1**, **2** and GC in aqueous solutions at pH 7,2 (phosphate buffer) was investigated for the first time. Triterpene glycosides from ivy **1** and **2** form complexes with Par in the 1:1 molar proportion. GC make complex of 1:1 composition.

Stability constants for complexes K_s(Par·**1**)=2,72·10^4, K_s(Par·**2**)=3,75·10^5 and K_s(Par·GC)=8,44·10^4 (at 246 nm) or K_s(Par·GC)=9,18·10^4 M^{-1} (at 258 nm) were determined. Gibbs's free energies of complexation processes are calculated.

Keywords: triterpene glycosides, glycyrrhizic acid, glycyram, α-hederin, hederasaponin C, paracetamol, molecular complex, spectrophotometry, stability constant.

Поступила в редакцию 19.08.2013 г.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Андреева Наталья Алексеевна	НИЦ ВС Украины «Государственный океанариум», ведущий научный сотрудник кандидат биологических наук, e-mail: nataliy-andreev@yandex.ru
Балюк Юлия Александровна	Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, аспирант кафедры зоологии и экологии
Бекирова Зарема Зейтуллаевна	Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, старший лаборант кафедры общей и физической химии, тел. (0652) 608316, e-mail: z.z.bekirova@gmail.com
Белалов Вадим Вадимович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: vadim.belalov@mail.ru
Белый Игорь Александрович	МЧП Линия, инженер по охране природных экосистем
Бирюкова Елена Александровна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Богатина Нина Ильинична	Физико-технический институт низких температур НАН Украины, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: n_bogatina@rambler.ru
Бугара Игорь Александрович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, e-mail: igorbugara@gmail.com
Будзанівська Ірина Геннадіївна	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННЦ «Інститут біології», кафедра вірусології, доцент, доктор біологічних наук
Буков Юрий Александрович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор кафедры физической реабилитации и здоровья человека
Булачок Андрій Станіславович	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, студент
Бурбанова Ольга Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физической реабилитации и здоровья человека
Викулова Наталья Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кафедра физической реабилитации и здоровья человека, преподаватель

Вишнякова Карина Александровна — Южный научно-исследовательский институт морского рыбного хозяйства и океанографии, м.н.с., Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирантка, e-mail: karinavishnyakova@gmail.com

Волкова Юлия Васильевна — ГУ «Институт охраны здоровья детей и подростков АМНУ», к.б.н., научный сотрудник лаборатории возрастной эндокринологии и обмена веществ, e-mail: volkova1804@mail.ru

Волковая Светлана Андреевна — Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студентка биологического факультета

Воробец Вера Стефановна — Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела фотоэлектрохимии и химических источников тока

Гладилина Елена Викторовна — Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры зоологии, e-mail: el.gladilina@gmail.com

Голубцов Владислав Андрійович — Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, студент

Гольдин Павел Евгеньевич — Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры зоологии, e-mail: pavelgoldin412@gmail.com

Грабовецкая Евгения Романовна — Харьковский национальный медицинский университет МОЗ Украины, к.б.н., доцент кафедры медицинской химии, e-mail: vaddavydov@mail.ru

Гришковец Владимир Иванович — Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и аналитической химии

Гурская А.С. — Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кафедра ботаники и физиологии растений и биотехнологий

Давыдов Вадим Вячеславович — ГУ «Институт охраны здоровья детей и подростков АМНУ», д.мед.н., профессор, зав. лаб. возрастной эндокринологии и обмена веществ, e-mail: vaddavydov@mail.ru

Данілова Олена Ігорівна — Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННЦ «Інститут біології», кафедра вірусології, Науково-дослідна лабораторія екології вірусів та діагностики вірусних захворювань, аспірантка 3-го року навчання

Дегтяр Алексей Дмитриевич	Севастопольский национальный технический университет, студент 5 курса кафедры физики
Джелдубаева Эльвиза Рашидовна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: delviza@mail.ru
Дзязько Олександр Григорович	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, к.х.н., старший науковий співробітник
Добровольський Федір Вадимович	Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України, провідний інженер відділу фізіології кровообігу
Довбешко Галина Ивановна	Институт физики НАН Украины, доктор фізико-математических наук, профессор, ведущий научный сотрудник
Древетняк Наталья Андреевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кафедра физиологии человека и животных и биофизики
Дуніч Аліна Анатоліївна	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННЦ «Інститут біології», Науково-дослідна лабораторія екології вірусів та діагностики вірусних захворювань, молодший науковий співробітник, кандидат біологічних наук
Дягилева Юлия Олеговна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., ассистент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: yulia_dyagileva@mail.ru
Жуков Александр Викторович	Днепропетровский государственный аграрный университет, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и охраны окружающей среды
Заячникова Татьяна Валентиновна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Звягинцева Алла Витальевна	Воронежский государственный технический университет, Доцент кафедры химии, факультет радиотехники и электроники (ФРТЭ), кандидат технических наук, e-mail: zvygincevaav@mail.ru
Ісаков Олександр Анатолійович	Дніпропетровський національний університет, факультет біології, екології та медицини, кафедра клінічної лабораторної діагностики, викладач
Йолкіна Наталія Маратівна	Кримський факультет Запорізького національного університету, к.б.н., ст. викладач кафедри фізичного виховання, спорту і здоров'я людини, e-mail: nataleiolkina@gmail.com

Келип Алексей Алексеевич	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, инженер лаборатории фотоники поверхности
Клименко Анастасия Владимировна	Севастопольский национальный технический университет, студентка 5 курса кафедры физики
Кобечинская Валентина Григорьевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доцент кафедры экологии и рационального природопользования, к.б.н.
Козин Леонид Фомич	Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, профессор, доктор технических наук, заведующий Отделом альтернативной химической энергетики, e-mail: kozin@ionc.kiev.ua
Колбасов Геннадий Яковлевич	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, доктор химических наук, профессор, заведующий отделом фотоэлектрохимии и химических источников тока, e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua
Конник Олег Владимирович	Севастопольский научно-производственный центр стандартизации, метрологии и сертификации, директор, кандидат химических наук, доцент, e-mail: stmet@sebastopol.ua
Коношенко Світлана Володимирівна	Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського, доктор біологічних наук, профессор кафедри біохімії
Корж Елена Николаевна	Севастопольский национальный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры физики (цикл химии)
Королінська Станіслава Володимирівна	Національний фармацевтичний університет, кандидат наук фіз.вих. і спорту., доцент, e-mail: korolinska@mail.ru
Костюк Александра Сергеевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, ассистент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: alexkostyuk@mail.ru
Котолуп М.В.	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студентка-специализантка кафедры экологии и рационального природопользования
Коцюруба Анатолій Вікторович	Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України, відділ фізіології кровообігу, кандидат біологічних наук, провідний науковий співробітник

Краснов Юрий Степанович	Інститут Загальної та Неорганічної Хімії імені В.І Вернадського Національної Академії Наук України, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу фотоелектрохімії та хімічних джерел струму
Куленкова Анна Андреевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Кунах Ольга Николаевна	Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, кандидат биологических наук, доцент кафедры зоологии и экологии
Кур'ята Володимир Григорович	Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, доктор біологічних наук, профессор, завідувач кафедри біології природничо-географічного факультету
Куцый Андрей Васильевич	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, инженер-технолог I категории, e-mail: kutsyi@ionc.kiev.ua
Лискун Ольга Валерьевна	НИЦ ВС Украины «Государственный океанариум», научный сотрудник
Лукашов Сергій Миколайович	Обласна клінічна лікарня імені І.І. Мечникова, заступник генерального директора науково-консультативного і лікувально-діагностичного центру «Головна біль», кандидат медичних наук, доцент
Ляшенко Валентина Петрівна	Дніпропетровський національний університет, біолого-екологічний факультет, кафедра фізіології людини і тварин, доктор біологічних наук, професор
Лысякова Наталья Юрьевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий
Мазовская Светлана Владимировна	НИЦ ВС Украины «Государственный океанариум», научный сотрудник, кандидат ветеринарных наук, e-mail ms.mazovskaya@mail.ru
Макаричева Анна Алексеевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., преподаватель кафедры валеологии и безопасности жизнедеятельности человека
Манилевич Федор Дмитриевич	Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: fedor@ionc.kar.net

Махин Сергей Анатольевич	Таврійський національний університет ім. В.І. Вернадського, доцент общей психологии, к.б.н.
Миронова Татьяна Олеговна	Институт биологии южных морей НАН Украины им. А.О.Ковалевского, младший научный сотрудник отдела морской санитарной гидробиологии, e-mail: fresia58@mail.ru
Міщенко Лідія Трохимівна	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, ННЦ «Інститут біології», Науково-дослідна лабораторія екології вірусів та діагностики вірусних захворювань, науковий керівник, провідний науковий співробітник, доктор біологічних наук, професор
Мордерер Євген Юлійович	Інститут фізіології рослин і генетики Національної академії наук України, д.б.н., завідувач відділом фізіології дії гербіцидів, e-mail: emorderer@mail.ru
Муравьёва Ирина Петровна	Институт биологии южных морей НАН Украины им. А.О. Ковалевского, младший научный сотрудник отдела морской санитарной гидробиологии, e-mail: imuraveva@mail.ru
Неділько Сергій Андрійович	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, д.х.н., професор
Нетреба Евгений Евгеньевич	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, аспирант кафедры физической и аналитической химии, e-mail: evgtnu@gmail.com
Никольская Виктория Александровна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры биохимии
Овчаренко Надежда Сергеевна	КГМУ имени С.И. Георгиевского, кафедра нормальной физиологии, старший лаборант, Никитский ботанический сад (отдел новых ароматических и лекарственных культур), аспирантка
Омельченко Александр Владимирович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, ведущий специалист кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, тел. (0652) 608465, e-mail: omelav@ukr.net
Орехова Лилия Сергеевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студентка 5-го курса факультета психологии
Остапчук Татьяна Васильевна	НИЦ ВС Украины «Государственный океанариум», младший научный сотрудник
Отурина Ирина Павловна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий

Павленко Владимир Борисович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, д.б.н., профессор, заведующий кафедрой общей психологии
Передкова Ирина Сергеевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, студент 5 курса, специализация - физиология человека и животных и биофизики, e-mail: psevdoallelizm@mail.ru
Першина Екатерина Дмитриевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.х.н., доцент кафедры физической и аналитической химии, e-mail: katherinepersh@gmail.com
Петрик Ирина Сергеевна	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник лаборатории фотоники поверхности
Погибко Владимир Михайлович	Научно-технологический центр "Реактивэлектрон" НАН Украины, зам. директора по научным вопросам (и.о.) (и зав. отделом наноструктурных функциональных материалов)
Подаревская Анастасия Михайловна	Школа №6 города Севастополя, учитель биологии
Приседский Вадим Викторович	Донецкий национальный технический университет, д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей химии, e-mail: prisedsky@feht.dgtu.donetsk.ua
Раваева Марина Юрьевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадського, к.б.н., доцент кафедры физиологиии человека и животных и биофизики, e-mail: mravaeva@ukr.net
Радченко Марія Павлівна	Інститут фізіології рослин і генетики Національної академії наук України, к.б.н., н.с. відділу фізіології дії гербіцидів, e-mail: mpalanytsya.ifrg@i.ua
Сафронова Нина Степановна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доцент кафедры физической реабилитации и здоровья человека, к.б.н.
Сидякин Андрей Иванович	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, ассистент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, к.б.н.
Симагина Наталья Олеговна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологий, e-mail:nsimagina@list.ru
Сіренко Павло Олександрович	ФК «Металіст», тренер, Національний фармацевтичний університет, ст.викладач, e-mail: sirenko-pavel@rambler.ru

Сіренко Юрій Павлович	Львівський Національний медичний університет ім. Данила Галицького, студент, e-mail: yura.sirenko@gmail.com
Ситников Алексей Витальевич	Научно-исследовательский центр Вооруженных Сил Украины “Государственный океанариум”, старший научный сот рудник
Сичук Анна Михайлівна	Інститут фізіології рослин і генетики Національної академії наук України, e-mail: SychukAnna@i.ua
Смирнова Наталия Петровна	Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, кандидат химических наук, заведующая лабораторией фотоники поверхности
Смирнова Людмила Леонидовна	Научно-исследовательский центр Вооруженных Сил Украины “Государственный океанариум”, старший научный сотрудник, к.б.н.
Сухова Лилия Леонидовна	ГУ «Институт охраны здоровья детей и подростков НАМН Украины», к. ист. н., м.н.с. лаборатории возрастной эндокринологии и обмена веществ, e-mail: sukhova@inbox.ru
Телига Александр Витальевич	Научно-исследовательский центр Вооруженных Сил Украины “Государственный океанариум”, начальник научно-исследовательского отдела прикладной гидробионики
Тимуш Ирина Яковлевна	Психолог республиканского дома ребенка «Елочка»
Трибрат Наталья Сергеевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, к.б.н., ассистент кафедры физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: tribratnatalia@rambler.ru
Туманянц Елена Николаевна	Отделенческая клиническая больница ст. Симферополь» ГП «Преднепровская железная дорога», тел. (0652) 608603, e-mail: timur328@gmail.com
Туманянц Каринэ Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, кандидат биологических наук, научный сотрудник по ПНИЛ, преподаватель кафедры медико-биологических основ физической культуры, e-mail: timur328@gmail.com
Фесич Ігор Володимирович	Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет, кафедра неорганічної хімії, к.х.н., молодший науковий співробітник
Фоманюк Сергій Станіславович	Інститут Загальної та Неорганічної Хімії імені В.І Вернадського Національної Академії Наук України, інженер-технолог відділу фотоелектрохімії та хімічних джерел струму, e-mail: Foma7@ukr.net

Ходаніцька Олена Олександрівна	Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, асистент кафедри біології природничо-географічного факультету, e-mail: len4009@yandex.ru
Хрипун Александр Яковлевич	Директор, главный врач республиканского дома ребенка «Елочка»
Чуян Елена Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой физиологии человека и животных и биофизики, e-mail: elena-chuyan@rambler.ru
Шейкина Надежда Валерьевна	Национальный фармацевтический университет, кандидат биологических наук, ассистент, e-mail: sheykina@ukr.net
Шпак Ілья Анатолієвич	Інститут Загальної та Неорганічної Хімії імені В.І Вернадського Національної Академії Наук України, аспірант відділу фотоелектрохімії та хімічних джерел струму
Шульгин Виктор Федорович	Таврический национальный университет имени В.И. Вернадского, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и физической химии, тел. (0652) 608160, e-mail: vshul@crimea.edu
Юркова Ирина Николаевна	Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Биотехнологический центр, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, e-mail: nanosilver@rambler.ru
Яковишин Леонид Александрович	Севастопольский национальный технический университет, кандидат химических наук, доцент кафедры физики (цикл химии), e-mail: chemsevntu@rambler.ru.

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Андреева Н.А., Остапчук Т.В., Лискун О.В., Мазовская С.В.
МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ АДАПТАЦИЯ ДЕЛЬФИНОВ АФАЛИН (*TURSIOPS TRUNCATUS*) К УСЛОВИЯМ СОДЕРЖАНИЯ В ОКЕАНАРИУМЕ 3

Белалов В.В., Дягилева Ю.О., Хрипун А.Я., Тимуш И.Я., Куленкова А.А., Павленко В.Б.
ДИНАМИКА ВОСПРИЯТИЯ РЕЧИ У ДЕТЕЙ-СИРОТ ВОЗРАСТОМ ДВУХ С ПОЛОВИНОЙ - ТРЕХ С ПОЛОВИНОЙ ЛЕТ 15

Богатина Н.И., Шейкина Н.В.
ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ГРАВИТРОПИЧЕСКУЮ РЕАКЦИЮ РАСТЕНИЙ ПРИ ЭКРАНИРОВАНИИ ПОСТОЯННОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ МАГНИТНОГО ПОЛЯ. РОЛЬ ЧАСТОТ ШУМАНА 27

Буков Ю.А., Бурбанова О.Н.
ФУКЦИОНАЛЬНЫЕ ВЗАИМОСВЯЗИ В ОЦЕНКЕ ВОЗРАСТНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МЕХАНИКИ ДЫХАНИЯ И ГАЗОВОГО ГОМЕОСТАЗА ЖЕНЩИН 35

Gol'din P. E., Vishnyakova K. A., Gladilina E. V.
TAPHONOMY OF STRANDED SMALL CETACEANS: GENERAL ASPECTS AND IMPACT OF THE COAST 45

Данілова О.І., Дуніч А.А., Будзанівська І.Г., Міщенко Л.Т.
ФІЛОГЕНЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ УКРАЇНСЬКОГО ІЗОЛЯТУ М-ВІРУСУ КАРТОПЛІ, ВИДІЛЕНОГО З ТОМАТІВ 54

Ісаков О.А., Ляшенко В.П., Лукашов С.М.
ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОКАЗНИКІВ ВСР СТУДЕНТІВ ВІД СТАТІ І РІВНЯ ФІЗИЧНОЇ АКТИВНОСТІ. 65

Йолкіна Н.М., Коношенко С.В., Коцюруба А.В., Добровольський Ф.В.
ПРОЦЕСИ СИНТЕЗУ ОКСИДУ АЗОТУ І НІТРОЗИЛЮВАННЯ В ЕРИТРОЦИТАХ ХВОРИХ НА АПЛАСТИЧНУ АНЕМІЮ. 77

Кобечинская В.Г., Отурина И.П., Котолуп М.В., Сидякин А.И.
ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ СТЕПНЫХ СООБЩЕСТВ ОПУКСКОГО ПРИРОДНОГО ЗАПОВЕДНИКА 84

Костюк А.С., Волковая С.А., Туманянц К.Н.
РАЗВИТИЕ АДАПТАЦИОННОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ПЕЛОИДОТЕРАПИИ 100

Кунах О.Н., Жуков А.В., Балюк Ю.А.
ПРОСТРАНСТВЕННОЕ ВАРЬИРОВАНИЕ ЭКОМОРФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЧВЕННОЙ МЕЗОФАУНЫ УРБАЗЕМА 107

Лысякова Н.Ю., Симагина Н.О, Гурская А.С.
БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИАЦИНТОВ В УСЛОВИЯХ БОТАНИЧЕСКОГО САДА ТАВРИЧЕСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМ. В.И. ВЕРНАДСКОГО 127

Махин С.А., Орехова Л.С., Макаричева А.А., Павленко В.Б.
ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ЛИЧНОСТНЫМИ ЭМПАТИЙНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И РЕАКТИВНОСТЬЮ СЕНСОМОТОРНОГО РИТМА ПРИ НАБЛЮДЕНИИ ЗА БИОЛОГИЧЕСКИМ ДВИЖЕНИЕМ 136

Муравьева И.П., Миронова Т.О.
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЕРИФИТОНА С МАКРООБРАСТАНИЙ ГИДРОТЕХНИЧЕСКИХ СООРУЖЕНИЙ РЕКРЕАЦИОННОЙ ЗОНЫ СЕВАСТОПОЛЯ (ЧЁРНОЕ МОРЕ) 144

Овчаренко Н.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПАТОГЕННОЙ МИКОБИОТЫ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ КРЫМА. ОБЗОР 152

Радченко М.П., Сичук А.М., Мордерер Є.Ю.
ЗМЕНШЕННЯ АНТАГОНІЗМУ В СУМІШАХ ГЕРБІЦИДІВ ЗА ДОПОМОГОЮ СПЕЦИФІЧНОГО ІНГІБІТОРА АКТИВНОСТІ СУПЕРОКСИДДИСМУТАЗИ. 161

Сафронова Н.С., Викулова Н.Н.
КОРРЕКЦИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ВНЕШНЕГО ДЫХАНИЯ МУЖЧИН ПОЖИЛОГО И СТАРЧЕСКОГО ВОЗРАСТА 169

Сіренко П.О., Королінська С.В., Сіренко Ю.П.
ОСОБЛИВОСТІ ІНТЕРФЕРЕНЦІЙНОЇ ЕЛЕКТРОМІОГРАМИ M.GLUTEUS MAXIMUS У КВАЛІФІКОВАНИХ ФУТБОЛІСТІВ У ВПРАВІ «РОЗГИНАННЯ СТЕГНА СТОЯЧИ» 176

Сухова Л.Л., Волкова Ю.В., Грабовецкая Е.Р., Давыдов В.В.
УРОВЕНЬ ТЕСТОСТЕРОНА И АЛЬДОКЕТОРЕДУКТАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ КРОВИ, ПЕЧЕНИ И СЕРДЦА КРЫС РАЗНОГО ВОЗРАСТА 189

Телига А.В., Смирнова Л.Л., Ситников А.В.
ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ХЛОРИРОВАНИЕ МОРСКОЙ ВОДЫ В БАССЕЙНЕ С ЧЕРНОМОРСКИМИ АФАЛИНАМИ: ОПТИМАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ АКТИВНОГО ХЛОРА И КОНТРОЛЬ УРОВНЯ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТОБОЛИТОВ 196

Ходаніцька О.О., Кур'ята В.Г.
ПРОДУКТИВНІСТЬ ЛЬОНУ-КУЧЕРЯВЦЮ ЗА ДІЇ СУМІШІ РЕГУЛЯТОРІВ РОСТУ.203

Чуян Е.Н., Бирюкова Е.А., Заячникова Т.В., Передкова И.С.
ВЛИЯНИЕ УПРАВЛЯЕМОГО ДЫХАНИЯ С ИНДИВИДУАЛЬНО ПОДОБРАННОЙ ЧАСТОТОЙ НА СВЯЗЬ ВАРИАБЕЛЬНОСТЬ СЕРДЕЧНОГО РИТМА ИСПЫТУЕМЫХ С ВАРИАЦИЯМИ ГЕЛИОГЕОМАГНИТНЫХ ФАКТОРОВ. 211

Чуян Е.Н., Раваева М.Ю., Никольская В.А., Подаревская А.М., Белый И.А., Джелдубаева Э.Р., Заячникова Т.В., Древетняк Н.А., Туманянц Е.Н., Передкова И.С.
ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРАЙНЕ ВЫСОКОЙ ЧАСТОТЫ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В УСЛОВИЯХ СТРЕСС-ИНДУЦИРОВАННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ 223

Чуян Е.Н., Трибрат Н.С., Джелдубаева Э.Р., Раваева М.Ю., Заячникова Т.В., Туманянц Е.Н., Древетняк Н.А., Передкова И.С.
АДАПТАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ РЕАКЦИИ МИКРОЦИРКУЛЯТОРНОГО РУСЛА КОЖИ В УСЛОВИЯХ ЛОКАЛЬНОГО ХОЛОДОВОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ПРИ ДЕЙСТВИИ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЭМИ КВЧ 232

Юркова И.Н., Омельченко А.В., Бугара И.А.
ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОБРАБОТКИ КОМПОЗИЦИЕЙ НАНОБИОСЕРЕБРА СЕМЯН ПШЕНИЦЫ НА ИХ РОСТ И РАЗВИТИЕ 246

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Звягинцева А.В.
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ NI-IN 253

Келип А.А., Петрик И.С., Довбешко Г.И., Воробец В.С., Смирнова Н.П., Колбасов Г.Я.
СИНТЕЗ, ЭЛЕКТРО- И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ 3d МЕТАЛЛОВ (Co, Ni, Mn, Cu) 261

Куцый А.В., Манилевич Ф.Д., Козин Л.Ф.
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ РАСТВОРА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ НА ТИТАНОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С РОДИЕВЫМ ПОКРЫТИЕМ И БЕЗ ПОКРЫТИЯ 278

Нетреба Е.Е.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ БИЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА НИТРАТА ТУЛИЯ(III) С 4,4,10,10-ТЕТРАМЕТИЛ-1,3,7,9-ТЕТРААЗОСПИРО[5.5]УНДЕКАН-2,8-ДИОНОМ 285

Першина Е.Д.
О ВОЗМОЖНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СУСПЕНЗИОННОГО ЭЛЕКТРОДА В СИСТЕМЕ АЛЮМОСИЛИКАТ–ВОДА 293

Приседский В.В., Погибко В.М.
МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, КОНСОЛИДИРОВАННОЙ ИЗ НАНОПОРОШКА 301

Фесич І.В., Дзязько О.Г., Неділько С.А., Голубцов В.А., Булачок А.С.
СИНТЕЗ ТА НАДПРОВІДНІ ВЛАСТИВОСТІ ТВЕДИХ РОЗЧИНІВ $Y3Ba5-xSrxCu8O18+\delta$ ($0 \le x \le 0,2$) 313

Фоманюк С.С., Шпак И.А., Колбасов Г.Я., Краснов Ю.С.
ГАЗОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, ВОЛЬФРАМА И НИКЕЛЯ.....320

Шульгин В.Ф., Бекирова З.З., Конник О.В.
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) И ТЕРБИЯ(III) НА ОСНОВЕ АЦИЛДИГИДРАЗОНОВ 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНА 329

Яковишин Л.А., Гришковец В.И., Корж Е.Н., Дегтяр А.Д., Клименко А.В.
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ СОЛОДКИ И ПЛЮЩА С ПАРАЦЕТАМОЛОМ 335

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ.....343

СОДЕРЖАНИЕ.....352