

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

**КРЫМСКОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО
УНИВЕРСИТЕТА имени В. И. ВЕРНАДСКОГО.
БИОЛОГИЯ. ХИМИЯ**

Научный журнал

Том 3 (69), № 2

Журнал «Ученые записки Крымского федерального
университета имени В. И. Вернадского. Биология. Химия»
является историческим правопреемником журнала «Ученые записки
Таврического университета», который издается с 1918 г.

**Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского
Симферополь, 2017**

Печатается по решению Научно-технического совета Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского, протокол № 6 от 29 августа 2017 г.

**Редакционный совет журнала
«Ученые записки Крымского федерального университета
имени В. И. Вернадского. Биология. Химия»:**

Главный редактор – Чуян Елена Николаевна, д. б. н., проф.

Раздел «Биология»:

1. Буков Юрий Александрович, д. б. н., проф.
2. Ивашов Анатолий Васильевич, д. б. н., проф.
3. Коношенко Светлана Владимировна, д. б. н., проф.
4. Коренюк Иван Иванович, д. б. н., проф.
5. Котов Сергей Федорович, к. б. н., доц.
6. Лебедева Наталья Николаевна, д. б. н., проф.
7. Павленко Владимир Борисович, д. б. н., проф.
8. Сафронова Нина Степановна, к. б. н., доц.
9. Темурьянц Наталья Арменаковна, д. б. н., проф. (редактор раздела «Биология»)

Раздел «Химия»:

10. Гришковец Владимир Иванович, д. х. н., проф. (редактор раздела «Химия»)
11. Гусев Алексей Николаевич, к. х. н., доц.
12. Еременко Игорь Леонидович, академик РАН
13. Земляков Александр Евгеньевич, д. х. н., проф.
14. Новоторцев Владимир Михайлович, академик РАН
15. Панюшкин Виктор Терентьевич, д. х. н., проф.
16. Федоренко Александр Михайлович, д. х. н., проф.
17. Шульгин Виктор Федорович, д. х. н., проф.

Подписано в печать 29.08. 2017. Формат 70x100 1/16

Заказ № НП/76. Тираж 50. Бесплатно.

Отпечатано в отделе редакционно-издательской деятельности

КФУ имени В. И. Вернадского

295007, г. Симферополь, пр. Академика Вернадского, 4

<http://sn-biolchem.cfuv.ru>

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского

Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 2. С. 3–8.

УДК 581.93:502.72(477.75)

МОЗАИЧНАЯ СТРУКТУРА СТЕПНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ РАВНИННОГО КРЫМА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ АНТРОПОГЕННЫХ НАГРУЗКАХ

Андреева О. А., Кобечинская В. Г.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: andreeva-oksana.94.3@mail.ru*

Рассмотрено влияние различных антропогенных нагрузок на степные фитоценозы равнинного Крыма, выявлена их изменчивость и динамические перестройки. Установлены закономерности как положительного, так и отрицательного влияния пожаров и выпаса.

Ключевые слова: горизонтальная структура, мозаичность, горельник, выпас, пасквальная нагрузка, микроценозы, микрогруппировки.

ВВЕДЕНИЕ

Мозаичность представляет собой неоднородность горизонтального сложения, которая присуща всем типам растительности, независимо от жизненных форм доминантов и эдификаторов. Неравномерность в распределении видовых сообществ в пределах фитоценозов обусловлена рядом причин, по отношению которых различают следующие типы мозаичности: эдафотопическая, эпизодическая, ценобиотическая, клоновая, зоогенная, антропогенная и экзогенная [1].

Исследование мозаичности в степях равнинного Крыма выполнено впервые. Подобные исследования проводились в восточных крымских степях [2].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Наша работа велась на протяжении двух лет (2015–2016 гг.) с использованием стандартных геоботанических методик [3]. Объектами изучения были четыре пробных участка: № 1 – контрольный, без каких-либо антропогенных нагрузок, соответственно, № 2 – горельник, № 3 – выпас умеренной интенсивности, № 4 – участок с усиленной пасквальной нагрузкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На контрольном участке полностью отсутствует какое-либо антропогенное вмешательство в силу сложившихся обстоятельств (близость его к военному

аэродрому на протяжении послевоенного времени). Мозаика практически незаметна, т.к. фитоценоз находится в состоянии климакса с устойчивой сложившейся горизонтальной структурой и отсутствием свободных экологических ниш, часто обуславливающих выраженные элементы мозаики разного происхождения.

На горельнике отмечен высокий показатель мозаики (8), представленный микроценозами таких видов: *Salvia nemorosa*, *Agropyron ponticum*, *Tanacetum millefolium*, *Thymus callieri*, *Festuca sulcata*, *Medicago minima*, *Achillea setacea*, *Coronilla varia* (рис. 1) [4].

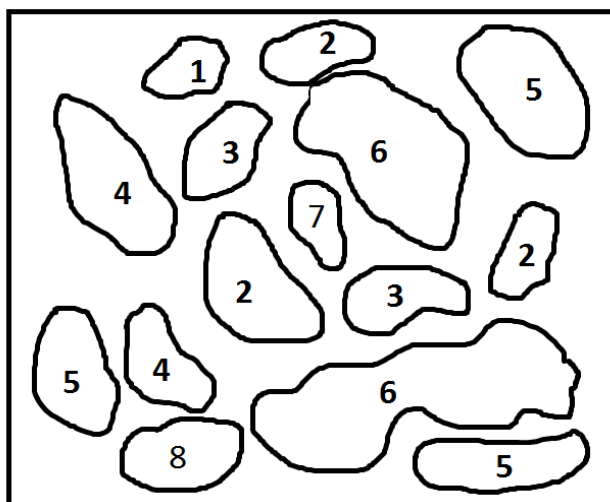


Рис.1. Показатели микроценозов мозаичной структуры на участке № 2 в период максимального развития травостоя (июль, 2015 г.): 1 – *Salvia nemorosa*, 2 – *Agropyron ponticum*, 3 – *Festuca sulcata*, 4 – *Medicago minima*, 5 – *Thymus callieri*, 6 – *Tanacetum millefolium*, 7 – *Achillea setacea*, 8 – *Coronilla varia*.

Здесь наиболее высокое флористическое разнообразие – 71 вид. Тип мозаики – эпизодический. Такой тип отображает случайность в распределении зачатков растений и в проживании их всходов.

Высокий показатель мозаичной структуры обусловлен тем, что огонь, уничтожая часть видов, создает благоприятные условия для внедрения новых семян в освободившиеся экологические ниши, что и способствует здесь наиболее значительному видовому разнообразию как по жизненным формам, так и по адаптации видов к данному фактору.

Компонентный состав микроценозов за 2015–2016 гг. существенно не изменился, т.к. за период наших наблюдений не было пожаров, а сложившиеся уже группировки размеры своих контуров значительно не изменили, поэтому мы ограничились данными только за 2015 г. Самая большая микрогруппировка –

Tanacetum millefolium (31 м²). Самая низкая группировка отмечена у микроценоза – *Salvia nemorosa* (9 м²).

На участке с умеренным выпасом горизонтальная структура участка разрушена, поскольку периодически происходит выпас крупного рогатого скота на данной территории. Флористическое разнообразие и сомкнутость здесь относительно высокие (общее проективное покрытие – 80 %, 51 вид цветковых растений). Но происходит замещение коренного сообщества на пасквальное, которое упрощено по сложению.

Исследуемый фитоценоз на данном участке претерпел заметные перестройки. На участке № 3 показатель мозаики средний – насчитывается 6 микроценозов (июль, 2015 г.) (рис. 2).

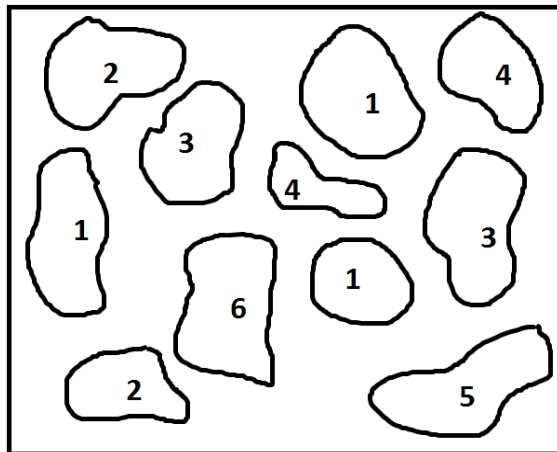


Рис.2. Показатели микроценозов мозаичной структуры на участке № 3 в период максимального развития травостоя (июль, 2015г.): 1 – *Verbascum phlomoides*, 2 – *Lolium perenne*, 3 – *Daucus carota*, 4 – *Diplotaxis tenuifolia*, 5 – *Festuca sulcata*, 6 – *Hordeum leporinum*.

Представлены такие виды: *Verbascum phlomoides*, *Lolium perenne*, *Daucus carota*, *Diplotaxis tenuifolia*, *Festuca sulcata*, *Hordeum leporinum*. Тип мозаики – зоогенный. Самый большой микроценоз составляет группировка растения – *Verbascum phlomoides* (28 м²). Самый низкий показатель мозаики по его площади (13 м²) – *Daucus carota*.

Через год показатель мозаичной структуры увеличивается на 1 микроценоз – *Anagallis arvensis* – 14 м² (рис. 3).

Это говорит о том, что структура сообщества неустойчива, есть свободные экологические ниши, видовой состав изменчив, поэтому надо проводить более длительные многогодичные исследования, чтобы репрезентативно говорить о мозаичном сложении данного сообщества.

На участке с интенсивным выпасом наблюдается деградация растительности. Это доказывается тем, что здесь отмечен самый низкий флористический состав по

сравнению с другими исследуемыми участками (42 вида). Проективное покрытие также самое низкое из всех показателей (56–70 %).

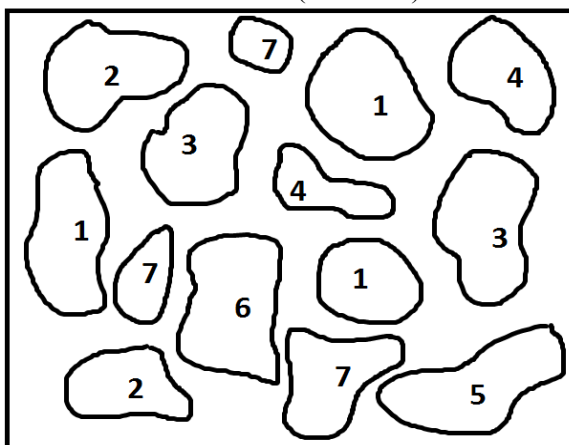


Рис. 3. Показатели микроценозов мозаичной структуры на участке № 3 в период максимального развития травостоя (июль, 2016 г.): 1 – *Verbascum phlomoides*, 2 – *Lolium perenne*, 3 – *Daucus carota*, 4 – *Diplotaxis tenuifolia*, 5 – *Festuca sulcata*, 6 – *Hordeum leporinum*, 7 – *Anagallis arvensis*.

Количество элементов мозаики по показателям за 2015 год – 7, которые представлены такими видами: *Lolium perenne*, *Medicago minima*, *Geranium annuum*, *Diplotaxis tenuifolia*, *Plantago lanceolata*, *Convolvulus arvensis*, *Falcaria vulgaris* (рис. 4).

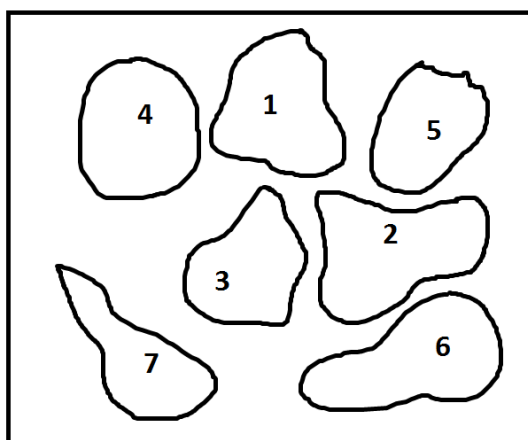


Рис. 4. Показатели микроценозов мозаичной структуры на участке № 4 в период максимального развития травостоя (июль, 2015 г.): 1 – *Lolium perenne*, 2 – *Medicago minima*, 3 – *Geranium annuum*, 4 – *Diplotaxis tenuifolia*, 5 – *Plantago lanceolata*, 6 – *Convolvulus arvensis*, 7 – *Falcaria vulgaris*.

Исследования этих показателей за 2016 год выявили, что мозаичная структура уменьшилась на один микроценоз. Исчезла микрогруппировка *Diplotaxis tenuifolia*, которая составляла около 6 м² (рис. 5).

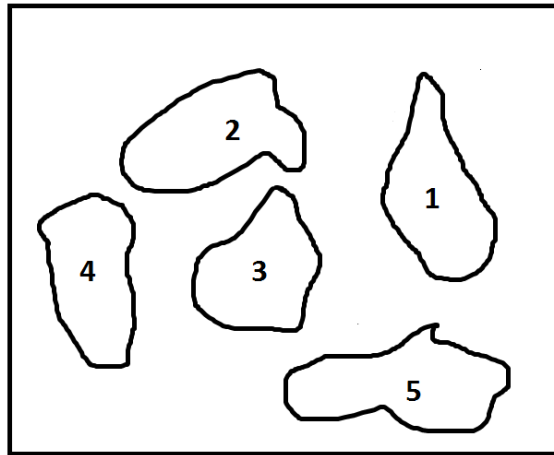


Рис. 5. Показатели микроценозов мозаичной структуры на участке № 4 в период максимального развития травостоя (июль, 2016 г.): 1 – *Medicago minima*, 2 – *Lolium perenne*, 3 – *Geranium annuum*, 4 – *Falcaria vulgaris*, 5 – *Convolvulus arvensis*.

Наши исследования подтверждают, что интенсивная нагрузка в связи с выпасом крупного рогатого скота приводит к обеднению флоры, наблюдается постепенное разрушение растительных сообществ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из полученных данных нашей работы, следует сделать вывод, что последствия воздействий антропогенных факторов с учетом их интенсивности на степные фитоценозы равнинного Крыма многообразны. Элементы мозаики и их состав служат чуткими индикаторами, отражающими как форму влияния этих факторов, так и адаптационные возможности растений к ним. Именно неоднородность горизонтальной структуры с вариабельностью состава микроценозов, их площадью выявления и изменчивость числа элементов мозаик раскрывают глубинные процессы развития видов, их адаптационные возможности к данным многовековым факторам, под влиянием которых и сформировался данный тип растительности.

Список литературы

1. Работнов Т. А. Фитоценология / Т. А. Работнов – М.: МГУ, 1992. – 352 с.
2. Кобечинская В. Г. Пространственно-временная изменчивость структуры степных сообществ Опукского природного заповедника / В. Г. Кобечинская, И. П. Отурина, М. В. Котолуп, А. И. Сидякин // Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. – 2013. – Т. 26 (65), № 3. – С. 84–99.

3. Василевич В. И. Очерки теоретической фитоценологии / В. С. Василевич. – Л.: Наука, 1983. – 248 с.
4. Рубцов Н. И. Определитель высших растений Крыма / Н. И. Рубцов. – Л.: Наука, 1972. – 550 с.

MOSAIC STRUCTURE OF STEPPE PHYTOCENOSIS OF PLAIN CRIMEA AT VARIOUS ANTHROPOGENIC LOADS

Andreeva O. A., Kobechinskaya V. G.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia
E-mail: andreeva-oksana.94.3@mail.ru*

The article analyses the influence of various anthropogenic loads on steppe phytocenoses of plain Crimea, their variability and dynamic rearrangements. The patterns of both positive and negative effects of fires and grazing are revealed.

Our work was conducted for two years using standard geobotanical techniques. Uneven distribution of species communities within phytocenoses is due to a number of reasons, in relation to which the following types of mosaicism are distinguished: edaphotopic, episodic, cenobitic, clonal, zoogenic, anthropogenic and exogenous.

The elements of the mosaic and their composition serve as sensitive indicators reflecting both the form of influence of these factors and the adaptive capabilities of plants to them. It is the heterogeneity of the horizontal structure with the variability of the composition of microcenoses, their detection area and the variability of the number of mosaic elements that reveal the deep processes of species development, their adaptive capabilities to given centuries-old factors, under whose influence this type of vegetation was formed.

Keywords: horizontal structure, mosaic structure, burnt forest, grazing, padding load, microcenoses, micro-groups.

References

1. Vasilevich V. I. *Essays on theoretical phytocenology*, 248 (L.: Science, 1983).
2. Kobuchinskaya V. G., Oturina I. P., Kotolup M. V., Sidyakin A. I. Spatio-temporal variability of the structure of steppe communities of the Opuksky Nature Reserve, *Uchenye zapiski Tavricheskogo Natsionalnogo Universiteta im. V. I. Vernadsky*, **26 (65), 3**, 84 (2013).
3. Rabotnov T. A. *Phytocenology*, 352 (Moscow: Moscow State University, 1992).
4. Rubtsov N. I. *The determinant of the higher plants of the Crimea*, 550 (L.: Science, 1972).

УДК 616.01/-099

ВЫРАЖЕННОСТЬ МЕТЕОПАТОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЗМА И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИЧЕСКУЮ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ

Бекирова Т. Т., Колотилова О. И., Ярмолук Н. С.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: oxy1978@mail.ru*

При сравнении выраженности метеопатологических реакций у спортсменов, и лиц, нерегулярно занимающихся спортом, установлено, что, спортсмены менее подвержены изменениям погодных условий и более дееспособны, не отклоняются от своих физических норм, сохраняют работоспособность как при ясной, так и при пасмурной погоде.

Ключевые слова: метеопатологические реакции, спортсмены, физическая работоспособность.

ВВЕДЕНИЕ

Реактивность организма к погодным условиям традиционно изучается с позиции метеопатологии. Организм, а также все его регуляторные механизмы и уровни подвергаются влиянию этих факторов. Современные исследователи [1, 2] активно занимаются данной проблемой, полагая, что адаптивная реакция к погоде является необходимой частью процесса существования индивидуума. Из литературных источников известно [2, 3], что метеопатологические реакции наблюдаются практически у каждого жителя земного шара. Целостное представление о причинах и физиологических механизмах метеочувствительности, субъективно слабо проявляющейся, но имеющей существенное адаптивное значение, в настоящее время только начинает формироваться [3]. В связи с вышеизложенным считаем необходимым выявить и оценить уровень влияния метеопатологических реакций на функциональное состояние организма у лиц, занимающихся и нерегулярно занимающихся спортом, с целью разработки профилактических мероприятий.

Цель работы – проследить выраженность метеопатологических реакций организма и выявить их влияние на физическую работоспособность у лиц, занимающихся спортом регулярно и нерегулярно.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В нашем экспериментальном исследовании участвовали две группы испытуемых, состоящих из юношей студентов Крымского федерального университета:

1. Группа – 10 юношей в возрасте 19–21 год, студенты факультета физической культуры и спорта, регулярно занимающиеся физическими нагрузками по 40–50 мин. в день;
2. Группа – 10 юношей такого же возраста; студенты того же факультета, но занимающиеся физическими нагрузками нерегулярно один – два раза в неделю по 60 мин.

Такое разделение на группы при постановке эксперимента было предпринято для выявления взаимосвязей между исследуемыми параметрами и приверженностью к физическим нагрузкам. Обследуемым предлагали заполнить анкету из 10 вопросов, характеризующих лабильность к условиям окружающей среды. Каждый положительный ответ оценивался в один балл, отрицательный – в ноль баллов. За низкий уровень метеопатии принималась сумма положительных ответов до 25 %, за средний от 26 до 65 %, и за высокий – более 65 % пунктов опросника. Исследование проводилось в утренние часы дня (с 8 до 10 утра), погодные условия которого характеризовались как неблагоприятные: наличие тумана, сильного ветра, пониженного атмосферного давления. Испытуемые заполняли тесты на метеочувствительность, после чего проводили экспериментальное исследование, которое состояло из нескольких этапов:

1) Проведение комплекса физических упражнений в ясную погоду; 2) в дождливую погоду; 3) в туманную погоду; 4) в зимнее время года; 5) в пасмурную погоду; 6) в ветреную погоду.

В комплекс физических упражнений применимых на этапах 1) – 6) входили следующие нормативы-задания: бег на 60 м; прыжки на скакалке на время (кол-во прыжков – 100); жим лежа (на максимальное кол-во раз); подтягивание (максимальное кол-во раз).

У испытуемых до и спустя полчаса после комплекса физических упражнений измеряли частоту сердечных сокращений (ЧСС), артериальное давление (АД), а также учитывали их общее самочувствие (головокружение, усталость, наличие отдышки и т. д.). Математическая обработка полученных данных проводилась с помощью параметрических методов. Достоверность различий полученных результатов оценивалась с помощью t-критерия Стьюдента [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе работы нами были получены результаты, которые представлены в таблице. Из приведенных данных следует, что все тестируемые критерии на различных этапах исследования в двух группах претерпевали изменения. Сравнение показателей в ясную погоду с таковыми данными в других погодных условиях показало, что работоспособность студентов обеих групп при неблагоприятной погоде (дождь, ветер, туман) изменяется в худшую сторону. При этом оказалось, что для группы спортсменов эти изменения не выражены и статистически не

ВЫРАЖЕННОСТЬ МЕТЕОПАТОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ...

достоверны, а в группе студентов, нерегулярно занимающихся спортом, в сравнении с показателями, полученными в ясную погоду, статистически достоверные изменения при $p \leq 0,05$ обнаружены для следующих позиций: 1) бег на 60 м в ясную погоду – $9,1 \pm 1,4$ сек.; дождливую – $12,6 \pm 0,7$ сек., туманную – $12,7 \pm 0,8$ сек. и пасмурную погоду – $12,1 \pm 1,2$ сек.; 2) прыжки на скакалке в ясную погоду – $87,5 \pm 7,6$ раз, дождливую – $102 \pm 8,1$ раз, туманную – $104 \pm 4,3$ раз и пасмурную погоду – $99,1 \pm 10,3$ раз; 3) жим лежа: в ясную – $26,8 \pm 2,7$ раз, дождливую – $19,4 \pm 4,1$ и пасмурную погоду – $18,3 \pm 3,9$.

Что касается таких показателей, как ЧСС, ЧД, и общего самочувствия, то, как видно из таблицы, легче переносили непогоду и физические нагрузки студенты, занимающиеся спортом, в другой группе также прослеживались колебания исследуемых показателей, однако они оказались статистически недостоверны.

Таблица

Результаты спортивных тестов у студентов, регулярно и нерегулярно занимающихся спортом (среднее значение по группе в соответствии с этапом эксперимента)

Измеряемые показатели	1 этап ясно		2 этап дождь		3 этап туман		4 этап зима		5 этап пасмурно		6 этап ветер		
	Нере г.	Зани м.	Нере г.	Зани м.	Нере г.	Зани м.	Нере г.	Зани м.	Нере г.	Зани м.	Нере г.	Зани м.	
бег на 60 м (сек.)	$9,1 \pm 1,4$	$6,3 \pm 0,9$	$*12,6 \pm 0,7$	$7,1 \pm 1,0$	$*12,7 \pm 0,8$	$6,9 \pm 1,3$	$10,4 \pm 0,8$	$6,7 \pm 0,7$	$*12,1 \pm 1,2$	$6,3 \pm 0,4$	$11,9 \pm 1,7$	$7,3 \pm 0,9$	
прыжки на скакалке на время (100 раз) (сек.)	$87,5 \pm 7,6$	$62,3 \pm 5,4$	$*102 \pm 8,1$	$64 \pm 6,6$	$*104 \pm 4,3$	$65 \pm 5,3$	$88,4 \pm 7,1$	$64 \pm 3,2$	$*99,1 \pm 10,3$	$61 \pm 5,8$	$94 \pm 6,1$	$66 \pm 4,3$	
жим лежа (на макс кол-во раз)	$26,8 \pm 2,7$	$39 \pm 4,5$	$*19,4 \pm 4,1$	$34 \pm 4,3$	$21,4 \pm 5,2$	$35,2 \pm 6,3$	$23,4 \pm 2,9$	$36,1 \pm 7,5$	$*18,3 \pm 3,9$	$32 \pm 4,2$	$20,4 \pm 3,1$	$35 \pm 5,6$	
подтягивание (макс кол-во раз)	$6,8 \pm 0,8$	$13,1 \pm 2,1$	$*3,6 \pm 0,7$	$10,5 \pm 1,7$	$*3,2 \pm 0,2$	$9,3 \pm 1,5$	$5,2 \pm 0,6$	$11,7 \pm 1,1$	$4,2 \pm 0,1$	$12,1 \pm 2,3$	$4,6 \pm 0,2$	$11,1 \pm 1,4$	
ЧСС	До выпол нормативов	$72,8 \pm 5,1$	$60,8 \pm 4,9$	$76,4 \pm 7,1$	$61,8 \pm 5,9$	$76,4 \pm 7,3$	$62,8 \pm 5,1$	$76,4 \pm 7,2$	$62,1 \pm 5,3$	$76,4 \pm 6,2$	$62,1 \pm 4,9$	$72,8 \pm 7,1$	$60,2 \pm 5,3$
	Спустя 30 мин.	$90,8 \pm 7,6$	$63,1 \pm 5,2$	$92,1 \pm 8,1$	$64 \pm 4,7$	$89 \pm 6,8$	$68 \pm 5,1$	$84,3 \pm 7,2$	$68 \pm 7,2$	$93,4 \pm 9,2$	$66 \pm 5,2$	$100,8 \pm 9,2$	$67 \pm 6,1$
А/Д	До выпол нормативов	122/80	115/80	130/82	120/80	125/85	120/80	115/75	120/80	135/85	120/80	130/80	120/80
	Спустя 30 мин.	130/90	115/85	135/92	122/85	135/93	122/85	135/93	122/85	135/93	122/85	132/90	122/85
Общее самочувствие	До выпол нормативов	Н	Н	Н	Н	Н	Н	С	Н	С	Н	С	Н
	Спустя 30 мин.	С	Н	С	Н	С	Н	П	Н	П	Н	П	Н

Примечание: *- отмечены достоверные различия, при $p \leq 0,05$, по сравнению с ясной погодой; Н – нормальное, С – среднее, П – плохое самочувствие.

Таким образом, адаптационные способности организма спортсменов к неблагоприятным факторам окружающей среды выше, чем у студентов,

занимающихся спортом нерегулярно. Спортсмены менее восприимчивы к различным погодным факторам, что проявляется в их лучшей физической работоспособности, а физические нагрузки благоприятно влияют на их функциональное состояние. Аналогичные выводы о благоприятном воздействии физических нагрузок на процессы метеoadaptации отмечены и другими авторами [5, 6], которые считают, что физические упражнения действуют тонизирующее, стимулируя моторно-висцеральные рефлексy, способствуя ускорению процессов метаболизма в тканях, активации гуморальных процессов, и позволяют процессам адаптации протекать более ускоренно, что повышает тонус физиологических систем и органов. Таким образом, тренированность повышает максимальные функциональные возможности, эффективность и экономичность работы различных систем и организма в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеизложенное позволяет предположить определенное вмешательство двигательных нагрузок в механизмы формирования метеочувствительности. Полученные нами данные позволят расширить представления о системности взаимоотношений организма с окружающей средой.

Список литературы

1. Водолажская М. Г. Резервные возможности спортсменов с точки зрения физиологии, медицины и биометеорологии. Современное состояние вопроса (обзор) / М. Г. Водолажская, О. О. Непронова // Проблемы здоровья человека. Развитие физической культуры и спорта в современных условиях: Сборник научных трудов по материалам межрегиональной научно-практической конференции. – Ставрополь: СГУ, 2002. – С. 260–276.
2. Непронова О. О. Влияние метеорологических факторов на работоспособность и функциональное состояние сердечно-сосудистой системы спортсменов / О. О. Непронова // Человек и животные: Сборник материалов II Международной научно-практической конференции. – Астрахань: Астраханский университет, 2004. – С. 26–32.
3. Непронова О. О. Исследование влияния погодных факторов на функциональное состояние сердечно-сосудистой системы юных спортсменов / О. О. Непронова, О. В. Русина // Физическая культура и спорт: интеграция науки и практики. Материалы международной научно-практической конференции. – Ставрополь: СГУ, 2004. – С. 308–311.
4. Лакин Г. Ф. Биометрия / Г. Ф. Лакин – М.: Высшая школа, 1980. – 293 с.
5. Водолажская М. Г. Метеочувствительность как фактор безопасности жизнедеятельности / М. Г. Водолажская, В. В. Филанковский, М. Д. Найманова, О. О. Непронова // Актуальные проблемы безопасности жизнедеятельности: интеграция науки и практики. Материалы межрегиональной научно-практической конференции. – Ставрополь: СГУ, 2006. – С. 26–28.
6. Григорьев И. И. Погода и организм человека / И. И. Григорьев, А. И. Григорьев, К. И. Григорьев // Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. – 1998. – № 5. — С. 53–56.

EXPRESSION OF METEOPATHOLOGICAL REACTIONS ORGANISM, AND
THEIR INFLUENCE ON PHYSICAL WORKABILITY

Bekirova T. T., Kolotilova O. I., Yarmolyuk N. S.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia

E-mail: oxy1978@mail.ru

In the course of work followed meteorologicheskikh the severity of reactions in individuals involved in sports regularly, and not regularly, and also identified their impact on physical performance. It is established that the adaptation ability of athletes to adverse environmental factors is higher than that of students not involved in sports on a regular basis. Athletes are less susceptible to various weather factors, which is manifested in their best physical health, as physical activity has a beneficial impact on their functional status. All of the above suggests a certain intervention of physical activity in mechanisms of weather sensitivity. Thus, fitness increases the functionality, efficiency and cost-effectiveness of different systems and organism as a whole. The data obtained will allow to expand understanding of the systematic relationships of the organism with the environment.

Keywords: meteopathological reactions, sportsmen, physical performance.

References

1. Vodolazhskaya M. G., Nepronova O. O. Rezervnyie vozmozhnosti sportsmenov s tochki zreniya fiziologii, meditsiny i biometeorologii. Sovremennoe sostoyanie voprosa (obzor), *Problemy zdorovya cheloveka. Razvitiye fizicheskoy kultury i sporta v sovremennyih usloviyah: Sbornik nauchnykh trudov po materialam mezhhregionalnoy nauchno–prakticheskoy konferentsii*, 260 (Stavropol: SGU, 2002).
2. Nepronova O. O. Vliyaniye meteorologicheskikh faktorov na rabotosposobnost i funktsionalnoe sostoyaniye serdechno–sosudistoy sistemyi sportsmenov, *Chelovek i zhivotnyie: Sbornik materialov II Mezhdunarodnoy nauchno–prakticheskoy konferentsii*, 26 (Astrahan: Astrahanskiy universitet, 2004).
3. Nepronova O. O., Rusina O. V. Issledovaniye vliyaniya pogodnyih faktorov na funktsionalnoe sostoyaniye serdechno–sosudistoy sistemyi yunyih sportsmenov, *Fizicheskaya kultura i sport: integratsiya nauki i praktiki. Materialy mezhdunarodnoy nauchno–prakticheskoy konferentsii*, 308 (Stavropol: SGU, 2004).
4. Lakin G. F. *Biometriya*, 293 (M.: Vysshaya shkola, 1980).
5. Vodolazhskaya M. G., Filankovskiy V. V., Naymanova M. D., Nepronova O. O. Meteochuvstvitelnost kak faktor bezopasnosti zhiznedeyatelnosti, *Aktualnyie problemy bezopasnosti zhiznedeyatelnosti: integratsiya nauki i praktiki. Materialy mezhhregionalnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii*, 26 (Stavropol: SGU, 2006).
6. Grigorev I. I., Grigorev A. I., Grigorev K. I. Pogoda i organizm cheloveka, *Voprosy kurortologii, fizioterapii i lechebnoy fizkultury*, 5, 53 (1998).

УДК 615.83+612(063)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТИМУЛЯЦИИ МЫШЦ СИНУСОИДАЛЬНЫМ МОДУЛИРОВАННЫМ ТОКОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЮНОШЕЙ С ПАТОЛОГИЕЙ ДЕТСКОГО ЦЕРЕБРАЛЬНОГО ПАРАЛИЧА

Кириллова А. В., Янцев А. В.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: kyrillova.alla@mail.ru*

Установлено статистически достоверное повышение эмоционального состояния, когнитивных показателей (внимания, памяти, логического мышления) при стимуляции мышц синусоидальным модулированным током.

Ключевые слова: синусоидальный модулированный ток, детский церебральный паралич, логическое мышление, избирательность, концентрация внимания, кратковременная память, самочувствие, активность, настроение, тревожность.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывный рост количества детей с неврологической патологией и значительные социальные последствия определяют детский церебральный паралич (ДЦП) как серьезную медико-социальную проблему. В структуре детской инвалидности в РФ поражения нервной системы составляют 60 %.

В основе нейрофизиологических механизмов детских церебральных параличей лежат расстройства координации мышечной деятельности, обусловленные аномалией мышечного тонуса, патологией реципрокной иннервации и содружественных движений. Широкая вариабельность клинической картины детских церебральных параличей обусловлена различиями в распространенности и тяжести поражения нервной системы, особенностями созревания мозга в патологических условиях, типом координации двигательной активности, который вырабатывает аномально развивающийся мозг. В большинстве случаев при церебральных параличах имеются не локальные двигательные нарушения, а генерализованное поражение, проявляющееся патологическим типом координации движений [1].

В основе детских церебральных параличей лежит нарушение формирования мозга на ранних этапах онтогенеза, которое может быть результатом целого ряда неблагоприятных воздействий. Наибольшее значение придается влиянию вредных факторов в период беременности и родов, а также и ранние постнатальные поражения мозга, которые возникают вследствие инфекционных заболеваний, черепно-мозговых травм и других патологических состояний [2].

Патология костно-суставной системы при церебральных параличах обусловлена нарушением физиологических соотношений мышц и связочно-суставного аппарата вследствие патологических тонических влияний нервной системы, дискоординирующей мышечную деятельность. Самая частая форма детского церебрального паралича – спастическая диплегия, известная в литературе также под названием «болезнь Литтла». По распространенности двигательных нарушений – это тетрапарез, при котором ноги поражаются больше, чем руки. Степень социальной адаптации может достигать уровня здоровых при нормальном умственном развитии и хорошей функции рук [1].

Наряду с лечебной гимнастикой при церебральных параличах широко применяются физиотерапевтические методы лечения, которые не только улучшают функцию нервно-мышечного аппарата, но и способствуют повышению реактивности организма [3, 4].

К физиотерапевтическим методам лечения церебральных параличей относятся: бальнеолечение, теплечение, грязевые аппликации, электрофорез лекарственных веществ, электростимуляция мышц и нервов, электросон, магнитотерапия, лечение ультразвуком и др. Одним из главных механизмов стимуляции синусоидальным модулированным током (СМТ) является выраженное действие на нервную систему. Оно заключается в раздражающем действии на нервные окончания в коже и мышцах, проприоцептивный аппарат, вегетативные ганглии и нервы, высшие вегетативные центры и кору большого мозга.

Многочисленными исследованиями показано улучшение функционального состояния центральных и периферических отделов нервной системы под влиянием СМТ, в клинических наблюдениях отчетливо выявляется обезболивающий эффект.

Стимуляция мышц СМТ способствует улучшению трофики, кровоснабжения, оказывает болеутоляющее действие, стимулирует ослабленные мышцы и снижает тонус спастических.

В нашей стране создана научно обоснованная система обучения, воспитания и коррекции психических нарушений у детей с церебральными параличами. Цель педагогической работы – предупреждение и коррекция аномалии психического развития, обучение и воспитание детей для подготовки к жизни в обществе и трудовой деятельности. Основная цель лечения детей с церебральными параличами – возможно более полная социальная адаптация, степень которой во многом зависит от сохранности психических функций и речевого развития, так как больные с тяжелым двигательным дефектом, передвигающиеся с помощью подручных средств, но с сохранным интеллектом могут быть полноценными членами общества. Если соотнести возможности социальной адаптации с формами церебрального паралича, то хороший прогноз наиболее вероятен при спастической гемиплегии и спастической диплегии.). При спастической диплегии сохраненный интеллект отмечен в 47,7 % случаев, что определяет возможности социальной адаптации больных при условии достаточной функции рук и способности ходить [5].

Целью данной работы явилось исследование влияния стимуляции мышц СМТ на функциональное состояние юношей с патологией детского церебрального паралича.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Данное исследование проводилось на базе физиотерапевтического кабинета Сакского центрального военного клинического санатория им. Пирогова. В качестве исследуемой группы были отобраны больные в количестве 10 юношей, возрастом 24–26 лет с синдромом спастической диплегии детского церебрального паралича, которым проводилась СМТ-терапия.

Воздействия СМТ проводилось с помощью аппарата «Амплипульс-5», который генерирует переменные синусоидальные токи частотой 5 кГц, модулированные по частоте (от 10 до 150 Гц) и по амплитуде.

Продолжительность воздействий, проводимых ежедневно или через день, составляет 20–25 мин. На курс лечения назначают 8–10 процедур. Чаще всего за время одной процедуры воздействуют в течение 20–30 мин. на 2–3 зоны. В течение всего курса велось наблюдение за состоянием психофизиологических показателей больных детским церебральным параличом. Исследование показателей фиксировалось дважды: перед началом курса СМТ-терапии и в конце курса после 10 процедур.

Исследование уровня избирательности внимания проводили по тесту «Методика Мюстенберга». Оценку уровня избирательности внимания осуществляют по таблице. Для диагностики концентрации внимания испытуемому предлагается 10 трехзначных чисел, которые он должен найти среди других, сходных чисел и вычеркнуть как можно быстрее. Регистрируется время поиска каждого числа в отдельности, ошибки.

Для исследования кратковременной памяти применяли тест на кратковременную память по методике Джекобсона.

Для определения уровня логического мышления использовался тест «Метод исключения».

Целью методики САН является экспресс-оценка самочувствия, активности и настроения. Для определения уровня тревожности использовался тест Дж. Тейлора.

Для проведения статистического анализа результатов регистраций, полученных до и после СМТ-воздействия использовали пакет прикладных компьютерных программ Statistica 5.5. Сопоставление результатов регистраций осуществлялось в модуле «Непараметрические критерии» с использованием критерия Вилкоксона для связанных выборок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании психофизиологических показателей больных с синдромом спастической диплегии детского церебрального паралича, которым проводилась СМТ-терапия, было отмечено улучшение значения всех трех показателей теста САН. Так, среднее значение уровня самочувствия после воздействия повышается с 3,9 до 4,1 балла, что в процентном отношении составляет 5,1 %, уровень активности повышается с 3,8 до 4,1 балла (8,9 %), а настроения – с 3,8 до 3,9 балла (2,6 %) (рис. 1).

Вместе с тем численные характеристики повышения самочувствия и настроения не достигали такого уровня, чтобы их можно было признать статистически

достоверными ($p > 0,05$). И только для показателя активности различия были статистически значимы ($p < 0,05$).

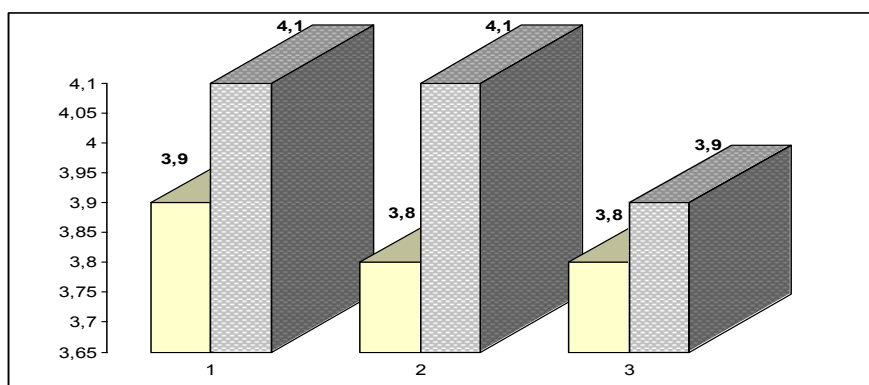


Рис. 1. Результаты теста САН до и после воздействия СМТ (по оси ординат – значения показателей по 5-балльной шкале)
 1 – самочувствие; 2 – активность; 3 – настроение
 Прозрачные фигуры – до воздействия;
 заштрихованные – после проведения СМТ.

На следующем этапе работы проводился анализ влияния стимуляции СМТ на уровень тревожности испытуемых, результаты которого представлены на рисунке 2.

Хотя средний уровень личностной тревожности после воздействия СМТ снизился с 30,3 до 29 единиц (рис. 2.), вместе с тем это снижение не было статистически значимым, во всяком случае для данных объемов выборочных совокупностей.

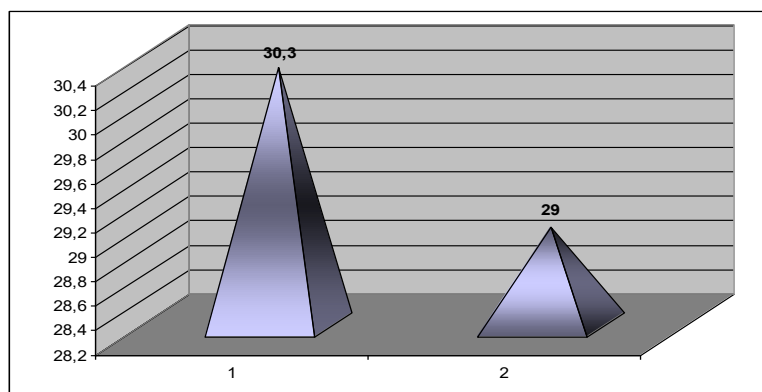


Рис. 2. Изменение уровня тревожности под влиянием СМТ (по оси ординат – значения показателя в баллах)
 1 – до воздействия; 2 – после воздействия.

Логическим продолжением экспериментов была проверка воздействия СМТ на мыслительные процессы, результаты которой отображены на рисунке 3.

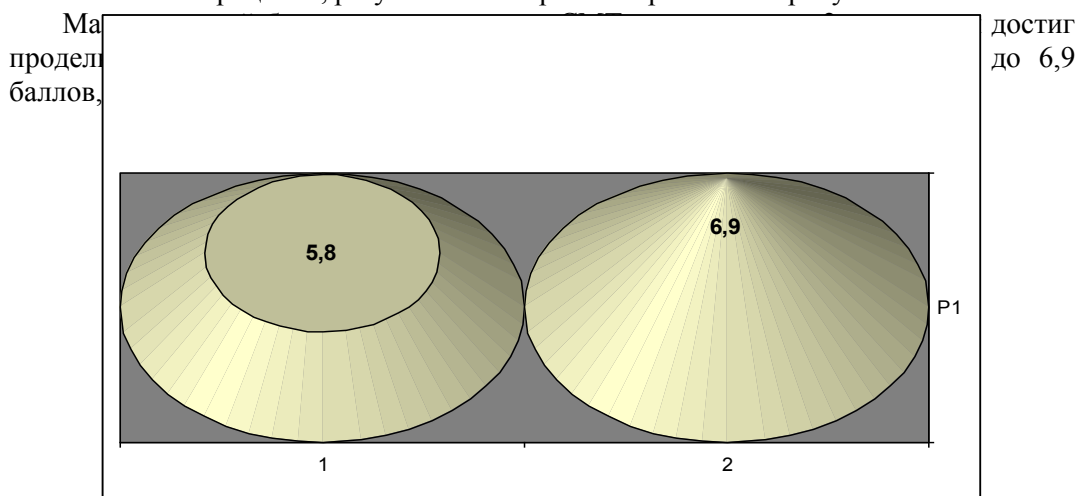


Рис. 3. Изменение показателей логического мышления под влиянием процедуры СМТ

(по оси ординат – значения показателя по 10-балльной шкале)

1 – до воздействия; 2 – после воздействия

Проведение процедуры СМТ увеличило средние значения как показателя избирательности внимания, так и концентрации внимания: с 4,5 до 4,9 и с 4,7 до 5,2 баллов соответственно. В процентном отношении увеличение составило 9 % и 11,1 %. Вероятность статистической погрешности не превышала 5 %.

На рисунках 4 и 5 наглядно представлены происходящие изменения этих показателей.

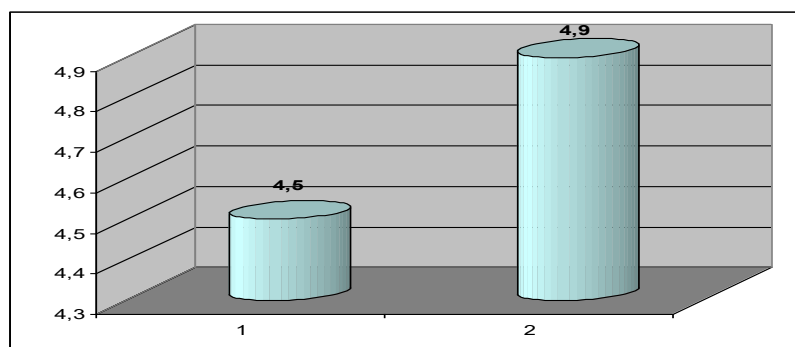


Рис. 4. Изменение избирательности внимания под влиянием СМТ

(по оси ординат – значения показателя по 10-балльной шкале)

1 – до воздействия; 2 – после воздействия.

Оптимизирующее влияние процедуры СМТ было достоверно с вероятностью ошибки менее 5 %.

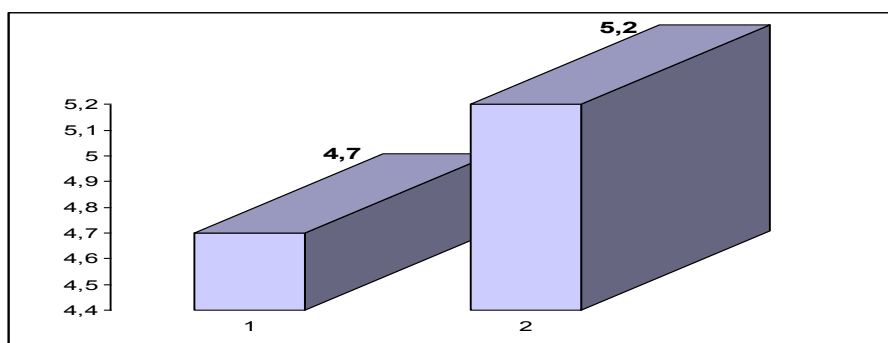


Рис. 5. Изменение концентрации внимания под влиянием СМТ (по оси ординат – значения показателя по 10-балльной шкале)
1 – до воздействия; 2 – после воздействия.

После применения СМТ-терапии отмечены также достоверные изменения показателей объема кратковременной памяти с 4,6 до 5,3 единиц, что в процентном отношении составило 15,2 % ($p < 0,05$). Наглядно это продемонстрировано на рисунке 6.

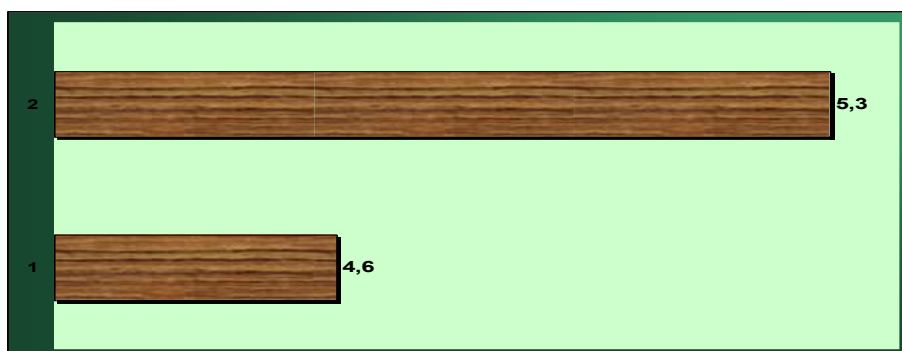


Рис. 6. Изменение объема кратковременной памяти под влиянием СМТ (по оси ординат – значения показателя по 10-балльной шкале)
1 – до воздействия; 2 – после воздействия.

Механизм действия синусоидальных модулированных токов сложен и весьма разнообразен. СМТ воздействует на состояние нейронов коры и ядер головного мозга, оказывает регулирующее влияние на состояние генетического аппарата (оказывая влияние на количество ДНК в ядрах нейронов) и функции головного мозга. Стимуляция СМТ улучшает кровообращение, трофику тканей и

функциональное состояние различных систем организма, активизирует обменные процессы, оказывает болеутоляющее действие, нормализует эндокринную, гормональную и медиаторную системы. Прекращение или уменьшение боли, отмечаемое во время процедуры с появлением ощущений вибрации и удерживающееся в течение нескольких часов, оказывает благоприятное влияние на самочувствие и настроение больного. Воздействие этими токами ведет к улучшению функционального состояния нервно-мышечного аппарата, в частности к повышению патологически пониженных электровозбудимости, лабильности и биоэлектрической его активности. Импульсные токи, вызывая двигательное возбуждение и сокращение мышц, одновременно рефлекторно усиливают кровоснабжение и весь комплекс обменно-трофических процессов, направленных на энергетическое обеспечение работающих мышц. Одновременно повышается активность регулирующих систем, в том числе клеток коры головного мозга. Применение СМТ улучшает функциональное состояние центральной нервной системы, нормализует функции симпатoadренальной и холинергической систем, повышает компенсаторно-приспособительные возможности организма [5]. Также можно предположить, что при стимуляции СМТ в нервных волокнах образуются биологически активные вещества типа эндорфинов и энкефалинов, которые блокируют проведение по афферентным путям болевой импульсации, и что импульсация, которая поступает из области воздействия СМТ в центральную нервную систему, повышает ее функциональные возможности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено: стимуляция СМТ статистически достоверно повышает уровень настроения со средних значений 3,8 до 4,1 балла, что соответствует увеличению на 8,9 % по отношению к исходному уровню ($p < 0,05$).
2. Процедура СМТ достоверно улучшает способность к логическому мышлению. При этом средний балл повышается с 5,8 до 6,9 баллов, что соответствует прибавке в 15,9 % ($p < 0,05$).
3. Показано, что воздействие СМТ достоверно повышает избирательность внимания на 9 % и концентрацию внимания на 11,1 % ($p < 0,05$).
4. Показатель объема кратковременной памяти после СМТ-воздействия возрастает на 15,2 %. Ошибка статистического заключения при этом не превышает 5 %.

Список литературы

1. Бадалян Л. О. Детский церебральный паралич. Учебное пособие / Бадалян Л. О., Журба Л. Т., Тимонина О. В. – К.: Здоровье, 1988. – 23 с.
2. Hagberg B. The changing panorama of cerebral palsy in Sweden 1954–1970 / Hagberg B., Hagberg G., Olow I. // Acta Paediatrica Scand – 1975. – V. 64. – P. 187–192.
3. Карлов В. А. Терапия нервных болезней / Карлов В. А. – М.: Медицина, 1987. – 512 с.
4. Лукомский И. В. Физиотерапия. Лечебная физкультура. Массаж / Лукомский И. В., Сикорская И. С., Улащик В. С. – Минск, 2010. – 384 с.
5. Семенова К. А. Медицинская реабилитация и социальная адаптация больных детским церебральным параличом. / Семенова К. А., Махмудова Н. М. – Ташкент: Медицина, 1979. – 487 с.

**STUDY MUSCLE STIMULATION SINUSOIDAL THE MODULATED CURRENT
FUNCTIONAL STATUS BOYS WITH DISORDERS OF CEREBRAL PALSY**

Kirillova A. V., Yantsev A. V.

V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia

E-mail: kyrylova.alla@mail.ru

The continuous increase in the number of children with neurological disorders and the significant social consequences of the define cerebral palsy (CP) as a major medical and social problem. In the structure of child disability in the Russian Federation, damage to the nervous system is 60%. Based on neurophysiological mechanisms for children with cerebral palsy are disorders of coordination of muscular activity, due to an abnormality of muscle tone, reciprocal innervation, pathology and friendly movements. The wide variability of the clinical picture for children with cerebral palsy due to differences in the prevalence and severity of lesions of the nervous system, especially the maturation of the brain in pathological conditions, the type of coordination of motor activity that produces the abnormally developing brain. In most cases, in cases of cerebral palsy there is not a local movement disorders, and generalized lesions, manifested pathological type of coordination of movements [1].

The basis for children with cerebral palsy is a violation of the formation of the brain in the early stages of ontogenesis, which may be the result of a number of adverse effects. The greatest importance is attached to influence of harmful factors during pregnancy and childbirth, and early postnatal brain damage, which arise due to infectious diseases, traumatic brain injury and other pathological conditions [2].

Pathology of osteoarticular system in patients with cerebral palsy due to a violation of the physiological relations of muscles and ligament-articular apparatus due to abnormal effects tonic of the nervous system, discoordinated muscle activity. The most common form of cerebral palsy – spastic diplegia, known in literature also under the name "little's disease". The prevalence of motor disorders is tetraparesis, which affects the legs more than the hands. The degree of social adaptation, it can be healthy with normal mental development and good function of the hands [1].

Along with physiotherapy in patients with cerebral palsy are widely used physiotherapy treatments that not only improve the function of the neuromuscular system, and enhance the overall reactivity of the organism [3, 4].

The physiotherapeutic treatment of cerebral palsy include: balneotherapy, thermotherapy, mud applications, electrophoresis of drugs, electrical stimulation of muscles and nerves, electrosleep, magnetotherapy, ultrasound therapy, etc. One of the main mechanisms of action of the modulated current (SMC) is a pronounced effect on the nervous system. It is the irritant action on the nerve endings in the skin and muscle proprioceptive apparatus, the autonomic ganglia and nerves, the upper autonomic centers and the cerebral cortex.

Numerous studies have shown the improvement of the functional state of the Central and peripheral parts of the nervous system under the influence of SMT and clinical observations clearly revealed an analgesic effect.

Muscle stimulation sinusoidal modulated current (SMC) contributes to the improvement of their trophism, blood circulation, has analgesic effect, stimulates the weakened muscles and reduce spastic tone.

The aim of this work was to study muscle stimulation sinusoidal modulated current on the functional state of boys with disorders of cerebral palsy.

Statistically significant increase in emotional state, cognitive indicators of attention, memory, logical thinking with stimulation of the muscles of the sinusoidal modulating current.

Keywords: sinusoidal modulated current, cerebral palsy, logical thinking, selectivity, concentration of attention, short-term memory, well-being, activity, mood, anxiety.

References

1. Badalian L. O., Zhurba L. T., Timonina O. V. *Cerebral palsy*. 323. (K.: Health, 1988).
2. Hagberg B., Hagberg G., Olow I. The changing panorama of cerebral palsy in Sweden 1954-1970. *Acta Paediatrica Scand*, **64**, 187 (1975).
3. Karlov V. A. *Therapy of nervous diseases*, 512 (M.: Medicine, 1987).
4. Lukomsky I. V., Sikorska I., Ulashchik V. S. *Physical Therapy. Physiotherapy Massage*, 384 (Minsk, 2010).

УДК 577.112:612

ПРОЦЕССЫ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ И АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ В ЭРИТРОЦИТАХ ПРИ ОСТРОМ ПИЕЛОНЕФРИТЕ

Коношенко С. В.¹, Дергаус И. Н.¹, Елкина Н. М.², Крутиков Е. С.², Казакова В. В.²

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

*²Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: nataleiolkina@gmail.com*

Показано, что при остром пиелонефрите в мембранах эритроцитов активизируются реакции перекисного окисления липидов, о чем свидетельствует снижение количественного содержания общих липидов и существенное повышение уровня первичных и вторичных продуктов ПОЛ. Вместе с этим в эритроцитах изменяется активность отдельных антиоксидантных ферментов: снижается активность глутатионредуктазы и повышается активность каталазы и супероксиддисмутазы.

Обсуждается вопрос о возможности развития в эритроцитах адаптивно-компенсаторных процессов.

Ключевые слова: эритроциты, пероксидация липидов, каталаза, супероксиддисмутаза, глутатионредуктаза, острый пиелонефрит.

ВВЕДЕНИЕ

Изучение биохимического состояния организма человека при различных заболеваниях является одной из задач современной биологии и медицины. Большого внимания заслуживают работы, в которых обсуждается вопрос о роли окислительного стресса в развитии патологии и о тех деструктивных процессах, которые осуществляются на клеточном и молекулярном уровнях под действием активных форм кислорода (АФК) [1–3]. В настоящее время накопилось достаточно большое количество данных, свидетельствующих о вовлечении в патологический процесс эритроцитов даже при заболеваниях не гематологического характера [4–7], об изменении их биохимического состояния, и предстоит понять, какие из этих изменений имеют адаптивный характер и как можно было бы использовать показатели эритроцитарного метаболизма в качестве маркера для оценки степени тяжести патологии.

Одной из патологий, недостаточно изученных в этом аспекте, является пиелонефрит. В связи с этим целью настоящей работы было изучение процессов пероксидации липидов и активности антиоксидантных ферментов в эритроцитах при остром пиелонефрите.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом для исследований служили эритроциты практически здоровых людей (контрольная группа – 25 человек, средний возраст – 39,0 лет) и больных острым пиелонефритом (20 человек, средний возраст – 42,0 года).

Кровь больных брали на базе 7-й горбольницы г. Симферополя, кровь практически здоровых людей – на базе ГБУЗ РК «Центр крови» (г. Симферополь).

Кровь больных брали при поступлении в стационар, перед началом лечения.

Эритроциты гемолизировали, добавляя равный объем дистиллированной воды [8]. Мембраны эритроцитов отделяли от гемолизата центрифугированием при 8000 об/мин. в течение 20 мин. В мембранах эритроцитов определяли содержание общих липидов [9], а также первичных [10] и вторичных (ТБК-активных) продуктов перекисидации липидов (ПОЛ) [11]. В гемолизате эритроцитов определяли активность каталазы [12], глутатионредуктазы [13] и супероксиддисмутазы [14].

Полученные данные обрабатывали статистически с применением t-критерия Стьюдента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно из литературы [15], одним из объектов деструктивного действия АФК являются липидные компоненты клеточных мембран. В результате действия АФК на остатки ненасыщенных жирных кислот осуществляются процессы перекисидации липидов, ведущие к образованию первичных, а затем и вторичных продуктов ПОЛ.

При изучении содержания общих липидов в мембранах эритроцитов больных острым пиелонефритом было выявлено достоверное снижение этого показателя: в 1,45 раза по сравнению с контрольной группой ($4,0 \pm 0,18$ мг/мл – контрольная группа; $2,76 \pm 0,12$ мг/мл – больные пиелонефритом).

Поскольку содержание общих липидов взаимосвязано с процессами их перекисного окисления, представляло интерес оценить состояние этих процессов в мембранах эритроцитов в условиях соответствующей патологии. В табл. 1 представлены данные, полученные при изучении количественного содержания первичных и вторичных (ТБК-активных) продуктов перекисного окисления липидов в мембранах эритроцитов практически здоровых людей и больных острым пиелонефритом. Из этих данных видно, что в мембранах эритроцитов больных острым пиелонефритом содержание первичных продуктов ПОЛ было в 7,2 раза выше по сравнению с контрольной группой. Содержание ТБК-активных продуктов превышало уровень контрольной группы в 3,6 раза. Из этих данных следует, что изменения в содержании первичных продуктов ПОЛ существенно превышают изменения в содержании вторичных продуктов перекисидации липидов, что может свидетельствовать о возможности реализации в эритроцитах некоторого «защитного» механизма, направленного на сдерживание более глубоких деструктивных процессов, ведущих к образованию на основе диеновых конъюгатов и гидроперекисей низкомолекулярных альдегидов и кетонов. Последние, как известно [15], могут принести организму гораздо больший вред, «атакуя» белковые молекулы и другие органические соединения.

Таблица 1
Содержание первичных и вторичных продуктов ПОЛ в мембранах эритроцитов больных острым пиелонефритом ($M \pm m$)

Обследованные группы	Первичные продукты ПОЛ, ед. отп. пл./мг липидов	ТБК-активные продукты ПОЛ, ед. отп. пл./мг липидов
Контрольная группа	0,18 ± 0,01	0,055 ± 0,007
Больные острым пиелонефритом	1,31 ± 0,09*	0,20 ± 0,01*

*Примечание: * – достоверность различия показателя по сравнению с контрольной группой ($p < 0,05$).*

Одним из защитных механизмов, направленных на ограничение генерирования АФК и, следовательно, процессов пероксидации липидов, является система антиоксидантных ферментов. При изучении активности группы антиоксидантных ферментов (каталазы, глутатионредуктазы и супероксиддисмутаза) были получены данные, представленные в табл. 2.

Таблица 2
Активность СОД, каталазы и глутатионредуктазы в гемолизате эритроцитов больных острым пиелонефритом ($M \pm m$)

Обследованные группы	Активность СОД, мкмоль·мин. ⁻¹ ·мгНв ⁻¹	Активность каталазы, ммоль·с ⁻¹ ·л ⁻¹	Активность глутатионредуктазы, нмоль·мин. ⁻¹ ·мл ⁻¹
Контрольная группа	13,5 ± 0,5	0,065 ± 0,006	0,580 ± 0,030
Больные острым пиелонефритом	20,3 ± 1,0*	0,098 ± 0,012*	0,360 ± 0,044*

*Примечание: * – достоверность различия показателя по сравнению с контрольной группой ($p < 0,05$).*

Как показали результаты исследований, в гемолизате эритроцитов больных острым пиелонефритом достоверно изменяется активность супероксиддисмутаза (СОД), каталазы и глутатионредуктазы. Активность СОД и каталазы в эритроцитах больных была в 1,5 раза выше по сравнению с контрольной группой, тогда как активность глутатионредуктазы снижалась – в 1,6 раза.

Повышение активности СОД и каталазы может иметь большое значение для эритроцитов в условиях окислительного стресса, связанного с генерированием АФК как радикальной, так и нерадикальной природы, в частности пероксида водорода. Снижение активности глутатионредуктазы, возможно, обусловлено более высокой

«чувствительностью» данного фермента к действию АФК либо вторичных продуктов ПОЛ. На основании представленных данных можно сделать предположение, что снижение активности глутатионредуктазы в определенной мере компенсируется повышением активности СОД и каталазы. Механизм этого адаптивно-компенсаторного процесса еще предстоит выяснить.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В мембранах эритроцитов больных острым пиелонефритом активизируются процессы пероксидации липидов, о чем свидетельствует снижение содержания общих липидов и повышение уровня первичных и вторичных продуктов ПОЛ.
2. Показано более выраженное увеличение содержания в мембранах эритроцитов больных первичных продуктов ПОЛ по сравнению со вторичными продуктами.
3. В эритроцитах больных острым пиелонефритом изменяется состояние антиоксидантной системы: снижается активность глутатионредуктазы и возрастает активность каталазы и супероксиддисмутазы.

Список литературы

1. Азизова О. А. Взаимосвязь маркеров окислительного стресса с клиническим течением хронической ишемии мозга / О. А. Азизова // Журн. неврологии и психиатрии им. С. С. Корсакова. – 2013. – № 9. – С. 21–27.
2. Курашова Н. А. Особенности окислительного стресса при различных патологических состояниях у мужчин репродуктивного возраста / Н. А. Курашова // Бюлл. Восточно-Сибирского научного центра СО РАМН. – 2012, № 2 (2). – С. 31–35.
3. Луцкий М. А. Формирование окислительного стресса как одного из звеньев сложного патогенеза социально значимых заболеваний нервной системы – инсульта и рассеянного склероза / М. А. Луцкий, А. М. Земсков, М. А. Смелянец и др. // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 10. – С. 27–32.
4. Novgorodtseva T. P. Modifications of the fatty acid composition of the erythrocyte membrane in patients with chronic respiratory diseases / T. P. Novgorodtseva, Y. K. Denisenko, N. N. Zhukova et al. // Lipids Health Dis. – 2013. – N 12. – P. 117–121.
5. Елкина Н. М. Липидный состав и пероксидация липидов в эритроцитах при железодефицитной анемии / Н. М. Елкина, С. В. Конешенко // Уч. записки Крымского федерального ун-та им. В. И. Вернадского. – 2015. – Т. 1 (67), № 1. – С. 25–29.
6. Елкина Н. М. Процессы пероксидации липидов и генерирования активных форм кислорода в эритроцитах больных кардиомиопатией / Н. М. Елкина, С. В. Коношенко // Уч. записки Крымского федерального ун-та им. В. И. Вернадского. – 2015. – Т. 1 (67), № 1. – С. 30–35.
7. Елкина Н. М. Состояние антиоксидантной системы в эритроцитах при отдельных гематологических и сердечно-сосудистых заболеваниях / Н. М. Елкина, С. В. Коношенко // Уч. записки Крымского федерального ун-та им. В. И. Вернадского. – 2015. – Т. 1 (67), № 3. – С. 14–20.
8. Drabkin D. A simplified technique for large scale crystallization myoglobin and haemoglobin in the crystalline / D. Drabkin // Arch. Biochem. – 1959. – V. 21. – P. 224–226.
9. Биохимические методы исследования в клинике / Под ред. А. А. Покровского. – М.: Медицина, 1969. – С. 28–30.
10. Гаврилов В. Б. Измерение диеновых конъюгатов в плазме крови по УФ-поглощению гентановых и изопропанольных экстрактов / В. Б. Гаврилов, А. Р. Гаврилова, Н. Ф. Хмара // Лаб. дело. – 1988, № 2. – С. 60–64.
11. Ohkawa H. Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction / H. Ohkawa, N. Ohishi, K. Yogi // Analit. Biochem. – 1979. – N 2. – P. 351–358.

12. Королук М. А. Метод определения активности каталазы / М. А. Королук, Л. И. Иванова, И. Г. Майорова и др. // Лаб. дело. – 1988, № 1. – С. 16–19.
13. Агабели Р. А. Антиоксиданты и антиоксидантные ферменты / Р. А. Агабели. – Баку, 1989. – 120 с.
14. Доценко О. И. Активность супероксиддисмутазы и каталазы в эритроцитах и некоторых тканях мшей в условиях низкочастотной вибрации / О. И. Доценко, В. А. Доценко, А. М. Мищенко // Физика живого. – 2010. – Т. 18, вып. 1. – С. 107–113.
15. Дубинина Е. Е. Окислительная модификация белков: окисление триптофана и образование битирозина в очищенных белках с использованием системы Фентона / Е. Е. Дубинина, С. В. Гавровская, Е. В. Кузьмич и др. // Биохимия. – 2002. – Т. 67, вып. 3. – С. 413–421.

PROCESSES OF LIPIDS PEROXIDATION AND ACTIVITY OF ANTIOXIDATIVE ENZYMES IN ERYTHROCYTES OF PATIENTS WITH ACUTE PIELONEPHREAT

Konoshenko S. V., Dergaus I. N., Yolkina N. M., Krutikov E. S., Kazakova V. V.

*V.I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russia
E-mail: nataleiolkina@gmail.com*

It is known, that under different diseases the balance in prooxidative and antioxidative processes is destroyed and oxidative stress is realized. The development of oxidative stress is connected with production of oxygen active forms [1, 2]. Today we have much dates about that under some diseases erythrocytes are involved in pathological process as demonstrated by biochemical changes occurring in them [3, 4].

In this regard, it is interest to examine the state of processes of lipids peroxidation and antioxidative system in erythrocytes of patients with pielonephreat. The materials for the study were the erythrocytes of healthy subjects (control group) and patients with acute pielonephreat (20 persons, middle age 42,0 years). The blood of patients with diseases was taken before treatment for an illness.

The erythrocytes were hemolysated by distilled water. The membranes of erythrocytes were separated from hemolysate by centrifugation. In membranes of erythrocytes the content of total lipids [5] and lipids peroxidation products was determined [6, 7].

The activity of catalase [8], superoxidedismutase (SOD) [9] and glutation-reductase [10] was determined in hemolysates. All indexes were studied by spectrophotometric methods of biochemical analyses.

It has been shown, that in membranes of erythrocytes the level of total lipids is lowed: at 1,45 times as compared with control group; the level of primary and secondary products of lipids peroxidation is rised: at 7,2 and 3,6 times, accordingly.

At the same time, the activity of antioxidative enzymes is changed also. The activity of glutation-reductase was lowed at 1,6 times, activity of SOD and catalase was rised: at 1,5 times as compared with control group.

The obtained dates evidence about development of oxidative stress under acute pielonephreat and about mobilization of adaptative reactions in erythrocytes under this pathology.

Keywords: erythrocytes, lipids peroxidation, catalase, superoxidedismutase, glutation-reductase, acute pielonephreat.

References

1. Azizova O. A., Interaction of markers of oxidative stress with clinical proceed of chronic brain ischemia, *J. Neurology and psychiatry*, **9**, 21 (2013).
2. Kurashova N. A., Peculiarities of oxidative stress under different state of man in reproductive age, *Bull. East-Siberian scientific centre SD RAMN*, **2 (2)**, 31 (2012).
3. Yolkina N. M., Processes of lipids peroxide, methaemoglobin formation and oxygen active forms generation in erythrocytes of patients with erythraemia, *Sc. notes of V.I. Vernadsky Taurida university, Biology and Chemistry*, **26 (65), 4**, 39 (2013).
4. Konoshenko S. V., Yolkina N. M., Peculiarities of proteins oxidative modification in erythrocytes of patients with cardiomyopathies, ischemic heart diseases, erythraemia and aplastic anemia, *Experimental and clinical physiology and biochemistry*, **2**, 40 (2013).
5. Pocrovsky A. A., *Biochemical methods of investigations in clinical practice*, 250 (Mockow, 1969).
6. Gavrilov V. B., Gavrilova A. R., Chmara N. F., The taking of dienoves conjugates in blood plasma by UF-absorption of heptane and isopropanoles ecstractes, *Lab. delo*, **2**, 60 (1988).
7. Ohkawa H., Ohishi N., Yogi K., Assay for lipid peroxides in animal tissues by thiobarbituric acid reaction, *Analit. Biochem*, **2**, 351 (1979).
8. Koroljuk M. A., Ivanova I. G., Tokorev V. E., Method of catalase determination, *Lab. delo*, **1**, 16 (1988).
9. Dotsenko O. I., Dotsenko V. A., Mischenko A. M., Activity SOD and catalase in erythrocytes and some tissues of mouses under low level of vibration, *Physic of living*, **18, 1**, 107 (2010).
10. Agabeli R. A., *Antioxidants and antioxidative enzymes*, 120 (Baku, 1989).

УДК 579. 597(26/28)

ОЦЕНКА МИКРОБНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТКАНЕЙ МОРСКИХ РЫБ

Омельченко С. О.

*ГБОУ ДПО РК «Крымский республиканский институт постдипломного педагогического образования», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: svet.omelchenko@mail.ru*

В статье приводятся данные исследований по содержанию микробиологических показателей в тканях черноморских рыб, относящихся к разным экологическим и таксономическим группам, а также в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в Азовском море. Результаты исследований показывают тканеспецифические и видовые особенности содержания микробиологических показателей у исследуемых рыб. Установлено, что уровень микробной зараженности в тканях у рыб снижается в холодное время года, а возрастает в летний период. Существенное микробное загрязнение обнаружено в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в Черном море, по сравнению с бычком, обитающим в Азовском море.

Ключевые слова: МАФАМ, сальмонелла, стафилококк, БГКП, листерия, рыбы, Черное и Азовское моря.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия одной из острейших экологических проблем является биологическое загрязнение морей и океанов, источники которого – коммунальные и сельскохозяйственные сточные воды. Микробы, вирусы, паразиты и другие болезнетворные организмы попадают в морские акватории с побережья, с кораблей, с мусором, а также со стоками рек, несущими загрязнения со всего водосборного бассейна. Микробное загрязнение по своим последствиям признано в водах мирового океана, в том числе в Черном и Азовском морях, вторым после эвтрофирования.

Болезнетворные бактерии, содержащиеся в стоках, представляют существенную опасность не только для морских обитателей, но и для людей, употребляющих в пищу зараженные морепродукты и купающихся в инфицированной воде. Морепродукты являются причиной 10–25 % эпидемий, из них 25 % – при употреблении моллюсков, 86 % – при употреблении рыбы, содержащей биотоксины [1, 2].

Значительный антропогенный прессинг на морскую экосистему оказывают бытовые сточные воды промышленных предприятий, стоки с сельскохозяйственных угодий и ферм, которые вносят в морскую среду нехарактерные для нее микроорганизмы. В связи с этим мониторинговые исследования биологического загрязнения микрофлоры морских обитателей представляют несомненный интерес.

В бассейне Черного моря почти третья часть черноморских мидий содержит патогенные вирусы и бактерии, а камбала – калкан – наиболее ценный промысловый вид – на 80–90 % заражен паразитами [1].

Целью настоящей работы явилась сравнительная характеристика микробиологических показателей в тканях и органах рыб Черного и Азовского морей.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследованиях использовали ихтиологический материал, собранный сотрудниками отдела ихтиологии института морских биологических исследований им. А. О. Ковалевского (ИМБИ), с ноября 2011 по сентябрь 2012 г.

Объектами исследования служили 8 видов костистых рыб, относящиеся к разным экологическим группам: бычок-мартовик (*Mesogobius batrachocephalus* Pallas), бычок-кругляк (*Neogobius melanostomus* Pallas), скорпена, или морской ерш (*Scorpaena porcus* L.), султанка (*Mullus barbatus ponticus* Essipov), принадлежащие к донной группе; смарида (*Spicara flexuosa* Rafinesque) и мерланг (*Merlangus euxinus* Nordmann) являющиеся придонно-пелагическими формами; ставрида средиземноморская (*Trachurus mediterraneus* Staindachner) кефаль-ласкирь (*Diplodus annularis*) – представители пелагических видов. Кроме того, был исследован один вид донных хрящевых рыб – морская лисица (*Dasyatis pastinaca* L.).

Материалом исследования служила мышечная ткань и кишечник исследуемых видов рыб, обитающих в бухтах Черного моря: Карантинная и Александровская (г. Севастополь), а также мышечная ткань бычка-кругляка, обитающего в Азовском море. Микробиологические исследования проводили классическими методами, согласно Инструкции по санитарно-микробиологическому контролю производства пищевой продукции из рыбы и морских беспозвоночных № 5319-91 [3]. Листерию определяли по ГОСТ Р 51921-2002 [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что патогенные микроорганизмы, в т. ч. бактерии рода сальмонелла, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocitogenes* в тканях и органах исследованных рыб не выявлены. Бактерии группы кишечной палочки (БГКП) были выявлены в тканях некоторых видов рыб, ведущих придонный образ жизни, отловленных в акваториях Черного моря в летнее время года. Кишечник рыб больше обсеменен микроорганизмами, чем мышечные ткани. Например, бактерии группы кишечной палочки были обнаружены в кишечнике султанки и спикары даже в холодное время года (октябрь).

Результаты исследований количества мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий (МАФАМ) в тканях и органах морских рыб, обитающих в бухте Карантинной, приведены в таблице 1.

Данные, представленные в таблице, позволяют заключить, что количество МАФАМ в кишечнике рыб выше по сравнению содержанием микроорганизмов в мышечной ткани данных видов. При этом наиболее высокие показатели отмечены в

ОЦЕНКА МИКРОБНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТКАНЕЙ МОРСКИХ РЫБ

кишечнике морской лисы донного вида, относящегося к хрящевым рыбам, придонных скорпены, султанки и придонно-пелагической смарида, которые относятся к костистым рыбам ($1,7 \times 10^5 - 3,4 \times 10^6$ КОЕ).

Таблица 1
Содержание мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий (МАФАМ) в тканях и органах рыб, обитающих в бухте Карантинной

Объект исследований	Количество МАФАМ, КОЕ в 1 г	
	мышечная ткань	кишечник
<i>Костистые рыбы</i>		
Придонная группа		
скорпена	$1,7 \times 10^4$	$1,7 \times 10^5$
султанка (барабуля)	$1,2 \times 10^4$	$3,0 \times 10^5$
бычок-кругляк	$3,0 \times 10^4$	$7,5 \times 10^4$
бычок-мартовик	$1,5 \times 10^3$	$4,4 \times 10^3$
Придонно-пелагическая группа		
мерланг	9×10^3	3×10^4
спикара (смарида)	$6,2 \times 10^3$	$1,5 \times 10^6$
Пелагическая группа		
ставрида	$1,6 \times 10^4$	$1,0 \times 10^5$
кефаль-ласкирь	$4,5 \times 10^3$	$1,2 \times 10^5$
<i>Хрящевые рыбы</i>		
морская лиса	$8,7 \times 10^3$	$3,4 \times 10^6$
ПДК	$1,0 \times 10^5$	–

Несмотря на большое сходство в химическом составе с мясом, рыба и рыбные продукты менее стойки к воздействию микробов. Объясняется это более высокой степенью обсеменения рыбы, спецификой микрофлоры, в большей части являющейся холодолюбивой. Наиболее высокое количество микробов находится в кишечнике рыбы. Оттуда после гибели рыбы микроорганизмы легко попадают в ткани.

Исследуемые виды относятся к разным экологическим нишам, и микробная загрязненность этих рыб значительно варьирует. Так, среди придонных видов наиболее низкие показатели МАФАМ отмечены в тканях бычка-мартовика ($1,5 \times 10^3$ КОЕ). У представителей придонно-пелагической и пелагической группы микробная зараженность выше ($4,5 \times 10^3 - 9,0 \times 10^3$ КОЕ). Максимальное количество МАФАМ отмечено в тканях бычка-кругляка.

Бактерии играют неоднозначную роль в жизни рыб, выступая с одной стороны как компоненты нормальной микробиоты, принимая активное участие в пищеварительных процессах, а с другой – как возбудители болезней. Кишечная микрофлора является обязательной компонентой внутренней среды организма, необходимой для роста и развития рыб. В то же время представители индигенной

флоры кишечника – это фактор риска для рыб с ослабленным иммунофизиологическим статусом, поскольку данные микроорганизмы могут стать источником эндогенной инфекции. Способность бактерий интенсивно размножаться в кишечнике ослабленных особей нередко приводит к бактериальной транслокации с развитием системной бактериемии. Желудочно-кишечный тракт рыбы содержит большое количество микроорганизмов и служит источником гнилостной инфекции. Микробы попадают в него из воды и ила вместе с пищей. Среди микрофлоры кишечника рыбы имеются все обитатели воды и ила, а также представители анаэробов – спорообразующие клостридии, такие, например, как патогенные клостридии и кишечная палочка.

Результаты исследований сезонной динамики содержания патогенных микроорганизмов в тканях рыб приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сезонная динамика содержания мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий (МАФАМ) в тканях рыб разных экологических групп

Объект исследований	Времена года			
	зима	весна	лето	осень
скорпена	$1,2 \times 10^3$	2×10^3	$1,9 \times 10^4$	6×10^3
султанка (барабуля)	400	800	$5,9 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$
ставрида	$1,5 \times 10^3$	$2,5 \times 10^3$	$5,8 \times 10^3$	$3,9 \times 10^3$
бычок-мартовик	$1,3 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$8,8 \times 10^3$	$5,9 \times 10^3$
мерланг	900	$2,8 \times 10^3$	$7,3 \times 10^3$	3×10^3

Данные таблицы показывают, что уровень зараженности у всех рыб снижается в холодное время года, а возрастает в летний период. Это может быть связано с повышением температуры до величин, оптимальных для развития патогенной микрофлоры. В это же время отмечена и высокая антропогенная нагрузка на прибрежные воды, связанная с увеличением рекреации. Все это значительно ухудшает микробиологические качества прибрежных вод и увеличивает зараженность рыб.

Бухта Карантинная, являясь открытой зоной, в то же время содержит ряд источников загрязнения (сброс хозяйственно-бытовых и ливневых сточных вод), что позволяет относить ее к среднезагрязненным акваториям [5]. Основными видами загрязнения являются взвешенные вещества, нефтепродукты, тяжелые металлы и бактерии группы кишечной палочки [5–9]. Б. Карантинная является открытой, а значит, водообмен в ней достаточен, ее загрязненность не носит хронический характер, что подтверждается тем, что грунты этой акватории загрязнены в меньшей степени по сравнению с бухтой Севастопольской, в состав которой входит бухта Александровская [5].

Бухта Севастопольская является самой большой в Черном море, а также наиболее загрязненной. Особенно сильно загрязнены грунты Севастопольской

бухты углеводородами, ртутью, кадмием, свинцом, цинком, никелем и хромом. Донные осадки Севастопольской бухты классифицировались по результатам анализов нефтяного загрязнения в 2008 как очень загрязненные, хотя по сравнению с 2003–2004 гг. уровень нефтеуглеводородов (НУВ) снизился на порядок [8]. Однако непосредственно в бухте Александровской есть только аварийный выпуск, поэтому загрязнение может носить эпизодический характер.

Данные наших исследований показывают, что наиболее подвержены микробному загрязнению рыбы, обитающие в бухте Карантинной (таблица 3).

Таблица 3
Содержание мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий (МАФАМ) в тканях рыб, обитающих в бухтах с разной антропогенной нагрузкой

Объект исследований	Количество МАФАМ, КОЕ в 1 г Бухты	
	Карантинная	Александровская
скорпена	$1,7 \times 10^4$	3×10^3
султанка (барабуля)	$1,2 \times 10^4$	Менее 30×10^2
ставрида	$1,6 \times 10^4$	5×10^3
мерланг	9×10^3	3×10^3

Несомненный интерес представляет изучение уровня микробиологического загрязнения бычка-кругляка *Neogobius melanostomus* Pallas, обитающего в Черном и Азовском морях.

Бактерии группы кишечной палочки, патогенные микроорганизмы, в т. ч. бактерии рода сальмонелла, *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocitogenes* не были выявлены в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в акваториях Черного и Азовского морей.

Результаты исследований количества мезофильных аэробных и факультативных анаэробных бактерий (МАФАМ) у бычка-кругляка, отловленного в Черном и Азовском морях, представлены на рисунке 1.

Как можно видеть, более существенное микробное загрязнение обнаружено в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в Черном море ($3,0 \times 10^4$), по сравнению с азовским бычком ($1,2 \times 10^4$). Такая разница подтверждает данные других авторов о более интенсивной антропогенной нагрузке на Черном море, сопровождающейся выбросом бытовых и промышленных стоков в районе Севастополя.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что микробное загрязнение в целом отражает уровень антропогенного воздействия на морские акватории и может служить информационным индикатором состояния здоровья и жизнедеятельности рыб, пригодности их использования человеком.

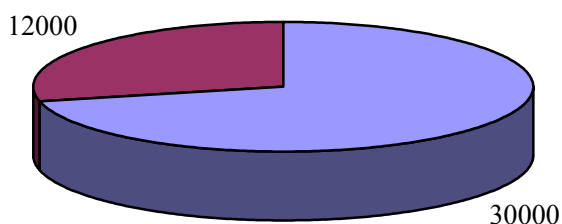


Рис.1. Количество МАФАМ (КОЕ в 1 г.) в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в Черном и Азовском морях

■ Черное море ■ Азовское море

Обнаруженные закономерности сезонной динамики микроорганизмов у разных видов рыб Черного моря важны для планирования промысла, для разработки методов и технологий переработки рыбы. Данные исследования позволили охарактеризовать состояние гидробионтов, обитающих в акваториях, что может быть использовано при выявлении критериев экологического нормирования качества морской среды, прогнозировании риска употребления различных видов рыб в пищу человека в разные сезоны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наиболее высокие уровни микробного загрязнения выявлены в кишечнике исследуемых видов рыб.
2. Уровень микробной зараженности в тканях рыб снижается в холодное время года, а возрастает в летний период, что может быть связано с повышением температуры до величин, оптимальных для развития патогенной микрофлоры и высокой антропогенной нагрузкой.
3. Существенное микробное загрязнение обнаружено в мышечных тканях бычка-кругляка, обитающего в Черном море, по сравнению с азовским бычком, что связано с более интенсивной антропогенной нагрузкой на Черном море, сопровождающейся выбросом бытовых и промышленных стоков в районе Севастополя.

Список литературы

1. Руднева И. И. Биомониторинг прибрежных вод Черного моря / И. И. Руднева, Н. Ф. Шевченко, И. Н. Залевская, Н. В. Жерко // Водные ресурсы. – 2005. – Вып. 32, № 2. – С. 238–246.
2. Симчук Г. В. Оценка микробного загрязнения морской воды и массовых видов рыб прибрежной части Черного и Азовского морей / Г. В. Симчук, В. Л. Зубаченко, С. О. Омельченко [и др.] // Вісник Одеського національного університету. Серія: Біологія. – 2005. – Т. 10, Вып. 7. – С. 201–207.
3. Инструкция по санитарно-микробиологическому контролю производства пищевой продукции из рыбы и морских беспозвоночных, утвержденная Министерством здравоохранения СССР 22.02.91 N 5319-91 и Министерством рыбного хозяйства СССР 18.11.90.

4. ГОСТ Р 51921-2002 Продукты пищевые. Методы выявления и определения бактерий *Listeria monocytogenes*.
5. Кузьминова Н. С. Оценка токсического действия хозяйственно-бытовых сточных вод на морские организмы: Дис. ... канд. биол. наук: 03.00.16. / Кузьминова Н. С. – М., 2006. – 168 с.
6. Губанов В. И. Комплексные оценки качества вод Севастопольского взморья (Черное море) / Губанов В. И., Стельмах Л. В., Клименко Н. П. // Экология моря. – 2002. – Вып. 62. – С. 76–80.
7. Миронов О. Г. Санитарно-бактериологическая характеристика Карантинной бухты (Севастополь, Черное море) / Миронов О. Г., Енина Л. В., Сосновская Р. В. и др. // Экология моря. – 2002. – Вып. 59. – С. 70–73.
8. Руднева И. И. Экотоксикологические исследования прибрежной черноморской ихтиофауны в районе Севастополя / Руднева И. И. – Москва: изд-во ГЕОС, 2016. – 360 с.
9. Руднева И. И. Сезонная динамика уровня микробного загрязнения прибрежных видов черноморских рыб / И. И. Руднева, И. Н. Залевская, С. О. Омельченко // Ветеринарна медицина. – 2008. – № 90. – С. 357–363.

ASSESSMENT OF MICROBIAL CONTAMINATION OF TISSUES OF MARINE FISH

Omelchenko S. O.

*Crimean republican Institute of Postgraduate Education, Simferopol, Crimea, Russia
E-mail: svet.omelchenko@mail.ru*

In recent decades one of the most pressing environmental problems is biological pollution of seas and oceans, the source of which is municipal and agricultural wastewater. Microbes, viruses, parasites and other pathogens get into marine water from coast, with ships, with garbage, as well as with the flows of rivers that carry pollution from the whole watershed. Microbial contamination is recognized according to its effects in the world ocean waters, including the Black Sea and the Sea of Azov, as the second after eutrophication.

Considerable anthropogenic pressure on the marine ecosystem has domestic and industrial wastewater and agricultural effluent that brings into the marine environment undistinctive microorganisms. Thereby monitoring researches of biological contamination of the marine life's microflora are of great interest.

The aim of this study is to compare characteristics of microbiological indices in tissues and organs of fishes that inhabit the Black Sea and the Sea of Azov.

The objects of the study are 8 species of bony fishes that belong to different ecological groups. Also was investigated one type of demersal cartilaginous fish.

As the material of the study served muscle tissue and intestines of researched fish species in the bays of the Black Sea: Karantinnaya Bay and Alexandrovskaya Bay (Sevastopol), as well as muscle tissue of round goby that lives in the Sea of Azov.

The results show tissue-specific and specific features of the content of microbiological parameters by the researched fishes. It was found that the level of microbial contamination in the tissues of the fishes is reduced during the cold season and increases in the summer. Considerable microbial contamination was found in muscle

tissue of round goby that lives in the Black Sea in comparison with the goby that inhabit the Sea of Azov.

Keywords: standard plate, Salmonella, staphylococcus, coliforms, listeria, fish, the Black Sea, the Sea of Azov.

References

1. Rudneva I. I., Shevchenko N. F., Zalevskaya I. N., Zherko N. V. Biomonitoring pribrezhnyh vod Chernogo moray, *Vodnye resursy*, **32** (2), 238 (2005).
2. Simchuk G. V., Zubachenko V. L., Omelchenko S. O. Ocenka mikrobnogo zagryazneniya morskoy vody i massovyh vidov ryb pribrezhnoy chasti Chernogo i Azovskogo morey, *Vestnik Odesskogo nacionalnogo universiteta. Seriya: Biologiya*, **10** (7), 201 (2005).
3. Instrukciya po sanitarno-mikrobiologicheskomu kontrolyu proizvodstva pischevoy produkcii iz ryby i morskikh bespozvonochnyh, utverzhennaya Ministerstvom zdravoohraneniya SSSR 22.02.91 N 5319-91 i Ministerstvom rybnogo hozyaystva SSSR 18.11.90.
4. GOST R 51921-2002. Produkty pischevye. Metody vyyavleniya i opredeleniya bakteriy *Listeria monocytogenes* (M.: Standartinform, 2010).
5. Kuzminova N. S. Otsenka toksicheskogo deystviya khozyaystvenno-bytovykh stochnykh vod na morskoye organizmy, Evaluation of toxic effect of service-utility sewage to sea organisms, *Dis. Cand. Sc. Biology (03.00.16. Moscow)*, 168 (2006).
6. Gubanov V. I., Stelmakh L. V., Klimenko N. P. Kompleksnyye otsenki kachestva vod Sevastopolskogo vzmorya (Chernoye more), *Ekologiya moray*, **62**, 76 (2002).
7. Mironov O. G., Yenina L. V., Sosnovckaya R. V. and others. Sanitarno-bakteriologicheskaya kharakteristika Karantinnoy bukhty (Sevastopol, Chernoye more), *Ekologiya moray*, **59**, 70 (2002).
8. Rudneva I. I. *Ecotoksikologicheskiye issledovaniya pribrezhnoy chernomorskoy ikhtiofauny v rayone Sevastopolya*, 360 (Moscow. GEOS Publ, 2016).
9. Rudneva I. I. Zalevskaya I. N., Omelchenko S. O., Sezonnaya dinamika urovnya mikrobnogo zagryazneniya pribrezhnyh vidov chernomorskih ryb, *Veterinarna medicina*, **90**, 357. (2008).

УДК 581.1:577.151:574.24

АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЯН ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.) В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИТРАТА СВИНЦА

Решетник Г. В., Задиранова Н. С., Серов А. В.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: levina.galya.60@mail.ru*

Изучено влияние широкого диапазона концентраций нитрата свинца на степень поступления воды в прорастающие семена озимой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Куяльник, на показатели прорастания семян и активность каталазы и пероксидазы. Показано, что металл оказывал достоверно негативное влияние на водопоступление, энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы при высоких концентрациях соли (10^{-2} – 10^{-3} М). Низкие дозы свинца не оказывали столь негативного влияния на данные показатели. Ответная реакция прорастающих семян на действие разных концентраций соли свинца проявляется в снижении активности ферментов каталазы и пероксидазы. Со временем прорастания семян активность ферментов повышалась во всех вариантах опыта. На третьи сутки наблюдалось снижение функционирования антиоксидантных ферментов по сравнению с контролем, особенно пероксидазы.

Ключевые слова: семена пшеницы (*Triticum aestivum* L.), антиоксидантные ферменты, пероксидаза, каталаза, нитрат свинца.

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающее антропогенное воздействие и рост промышленности в последнее время способствуют значительному накоплению тяжелых металлов в окружающей среде. Эта проблема усугубляется тем, что тяжелые металлы не разлагаются и содержание их в среде со временем все возрастает. Тяжелые металлы по своей токсичности и степени опасности уступают первенство только пестицидам. Накопление поллютантов в верхних слоях почвенного покрова непосредственно влияет на ростовые показатели растений [1], минеральное питание и водный обмен [2], приводит к изменению метаболических процессов в клетке [3]. Однако при низких концентрациях тяжелые металлы выполняют роль микроэлементов, которые необходимы для нормального физиологического роста и развития растений.

Среди опасных токсикантов для окружающей среды – соединения свинца. Свинец широко используется в производстве аккумуляторов, оболочек электрических кабелей, медицинской техники, хрустала, оптического стекла, красок, в сельскохозяйственном производстве загрязнение почвы связано с использованием удобрений и пестицидов. Транспортные средства являются одним из главных источников свинцового загрязнения. Около 60–70 % всех выбросов в

атмосферу свинца связано с использованием свинецсодержащего бензина. По данным Лепневой и Обухова [4], содержание свинца вблизи автомагистралей в десятки, а иногда и в сотни раз превышает фоновые значения. Сельское хозяйство полуострова Крым базируется на выращивании зерновых культур. Основные сельскохозяйственные угодья сосредоточены вдоль автострад полуострова, что сказывается на аккумуляции поллютантов в почве, следствием чего является снижение урожайности.

Свинец присутствует в составе всех растительных организмов, но его функциональная роль и механизмы действия недостаточно выяснены.

Действуя на растительный организм, тяжелые металлы вызывают окислительный стресс, в результате чего образуются активные формы кислорода (АФК), которые разрушают структуру клетки ее компонентов [5]. Особое место в защитных реакциях растений на действие тяжелых металлов принадлежит антиоксидантным ферментам, активность которых значительно возрастает в этих условиях [6–9]. Это приводит к нейтрализации свободных радикалов и пероксидов, которые образуются под влиянием ТМ и оказывают повреждающее действие на клетки [8], что в свою очередь способствует повышению устойчивости.

Целью данной работы явилось изучение влияния нитрата свинца возрастающих концентраций на активность каталазы и пероксидазы в прорастающих семенах озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Куяльник.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали семена озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Куяльник. Исследования проводили в лабораторных условиях. Семена пшеницы отбирали по средним размерам и протравливали в течение 15 минут в 1 % растворе перманганата калия с целью поверхностной стерилизации. Затем семена промывали дистиллированной водой. После протравливания семена по 100 штук помещали в кюветы на фильтровальную бумагу, смоченную водой. Соль нитрата свинца, хорошо растворимая в воде, была использована в качестве источника ионов свинца. В каждую кювету приливали по 250 мл раствора различной концентрации нитрата свинца (10^{-2} – 10^{-5} М). Контролем служила отстоянная водопроводная вода. Семена проращивали в термостате типа ТС-80М-2 в темноте при температуре +20 °С.

Энергию прорастания определяли на третьи сутки со дня закладки опыта, всхожесть – на седьмые согласно ГОСТу 12038-84 [10]. Степень набухания семян определяли по методике У. Руге в изложении О. А. Вальтера [11]. Активность пероксидазы определяли методом, основанном на определении скорости реакции окисления бензидина под действием пероксидазы, содержащейся в растениях, до образования продукта окисления синего цвета определенной концентрации [12]. Активность каталазы определяли газометрическим методом [13]. Сущность метода заключается в определении объема кислорода после прибавления к водному экстракту, содержащему каталазу, перекиси водорода. Повторность опытов – трехкратная. Полученные экспериментальные данные обработаны с помощью методов математической статистики [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метаболические процессы, протекающие в прорастающих семенах, оказывают влияние на состояние формирующихся проростков, на посевные качества семян и на конечную продуктивность растений. В период прорастания проходят следующие этапы: активация метаболизма, подготовка к росту растяжением, собственно рост органов проростка [15]. В результате проведенных исследований было установлено, что водопоступление в семена пшеницы характеризуется наличием кривой набухания, имеющей классический S-образный вид (рис. 1).

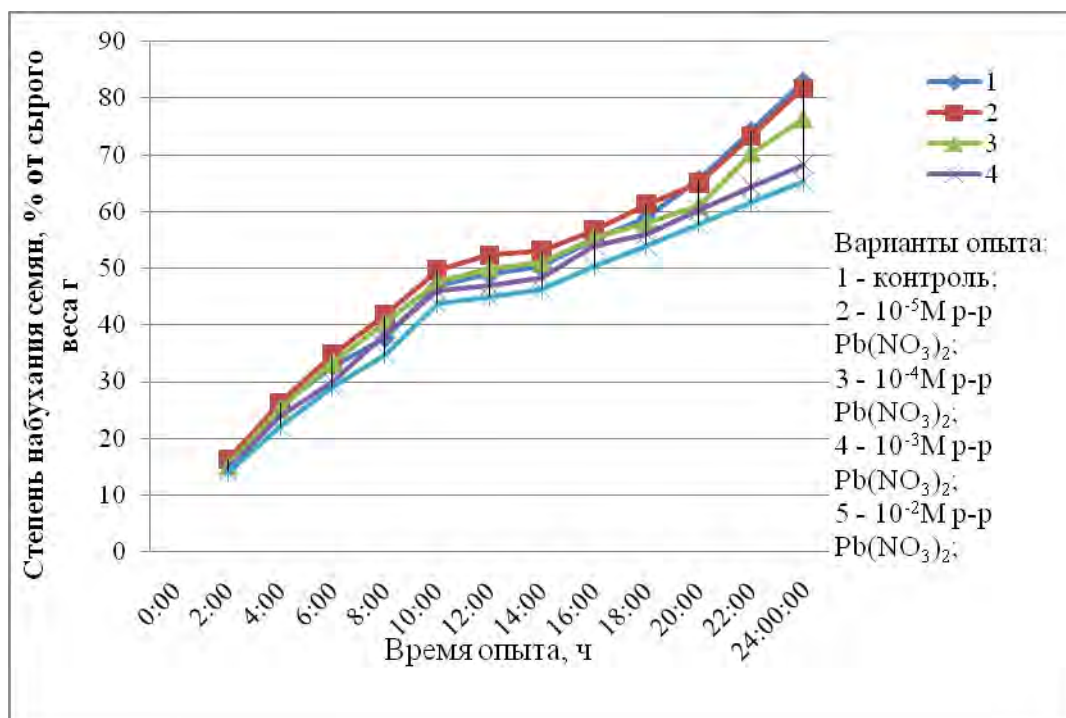


Рис. 1. Степень набухания семян пшеницы при прорастании.

В ходе исследования было установлено, что степень набухания семян пшеницы зависит от концентрации металла. Так, степень набухания семян в варианте с концентрацией нитрата свинца 10⁻⁵М и 10⁻⁴М достоверно не отличалась от значений в контрольном варианте. В растворе нитрата свинца с концентрацией 10⁻⁴М лишь спустя 20 часов опыта наблюдается снижение интенсивности водопоступления под действием ионов поллютанта в среднем на 4,3 % по сравнению со значениями контрольного варианта. Уровень оводненности семян снижается с увеличением количества свинца в среде произрастания. Максимальная концентрация нитрата свинца (10⁻²М) снижает степень набухания семян в целом на 17,7 %, 10⁻³М – на 14,7 %.

Энергия прорастания и всхожесть – это одни из важнейших показателей, которые характеризуют потенциальную способность семян к прорастанию. Результаты влияния различных концентраций нитрата свинца на показатели прорастания семян представлены в таблице 1. Установлено, что показатели прорастающих семян пшеницы меняли свои значения с повышением концентрации. Соли свинца максимальной концентрации (10^{-1} М) полностью ингибировали прорастание зерновок пшеницы. В растворе нитрата свинца с 10^{-2} М концентрацией энергия прорастания составила 63 %, а всхожесть – 71 %, что ниже контрольных показателей на 33 % и 26 % соответственно. С понижением концентрации металла, значения показателей прорастания семян увеличиваются. При минимальной концентрации нитрата свинца (10^{-5} М) энергия прорастания и всхожесть семян пшеницы идентичны контрольным значениям.

Таблица 1
Влияние нитрата свинца на энергию прорастания и всхожесть семян пшеницы сорта Куяльник

Варианты опыта	Энергия прорастания, %	% к контролю	Всхожесть, %	% к контролю
контроль	96,0±3,7	100,0	97,0±2,3	100,0
10^{-1} М	0	0	0	0
10^{-2} М	63,0±3,5***	76,0	71,0±3,1***	77,3
10^{-3} М	79,0±2,0**	82,3	82,0±3,8**	84,5
10^{-4} М	92,0±2,2	95,8	93,0±1,5	95,9
10^{-5} М	97,0±1,8	101,0	97,0±2,4	100,0

Примечание: указаны средние ± стандартная ошибка средней; звездочками отмечены достоверные различия по сравнению с контролем при * $P \leq 0,05$; ** $P \leq 0,01$; *** $P \leq 0,001$.

Реакцией растений на действие поллютантов является активация ферментов антиоксидативной защиты. Каталазе и пероксидазе принадлежит выполнение главной функции в регуляторной деятельности клетки, так как именно этими ферментами элиминируется избыток перекиси водорода, образующийся при действии стрессовых факторов [16]. По увеличению активности данных ферментов вследствие их накопления в растении можно судить о проявлении защитной реакции клеток к действию свинца.

Данные о влиянии тяжелых металлов на активность антиоксидантных ферментов весьма противоречивы. Ряд авторов указывает на увеличение активности ферментов в присутствии относительно высоких концентраций тяжелых металлов [17], тогда как другие обнаружили ее снижение [18, 19]. Полагают, что такие различия могут быть связаны с разной интенсивностью и длительностью стрессового воздействия, а также видовыми особенностями растений [16]. Однако многие исследователи считают, что устойчивые к стрессовому воздействию виды растений отличаются большей активностью антиоксидантных ферментов.

АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ ПРОРАСТАЮЩИХ...

При изучении действия ионов свинца на активность фермента каталазы в прорастающих семенах пшеницы было обнаружено, что со временем прорастания семян увеличивается активность фермента во всех вариантах опыта (рис. 2). При повышении содержания свинца в среде произрастания активность фермента заметно снижается. Так, на первые сутки исследования активность фермента во всех вариантах опыта повышена по сравнению с контролем, особенно при концентрации металла 10^{-5} М. В данном варианте активность фермента выше контроля в 2,25 раза. В варианте с максимальной концентрацией свинца 10^{-2} М активность каталазы на 21 % выше показаний в контрольном варианте.

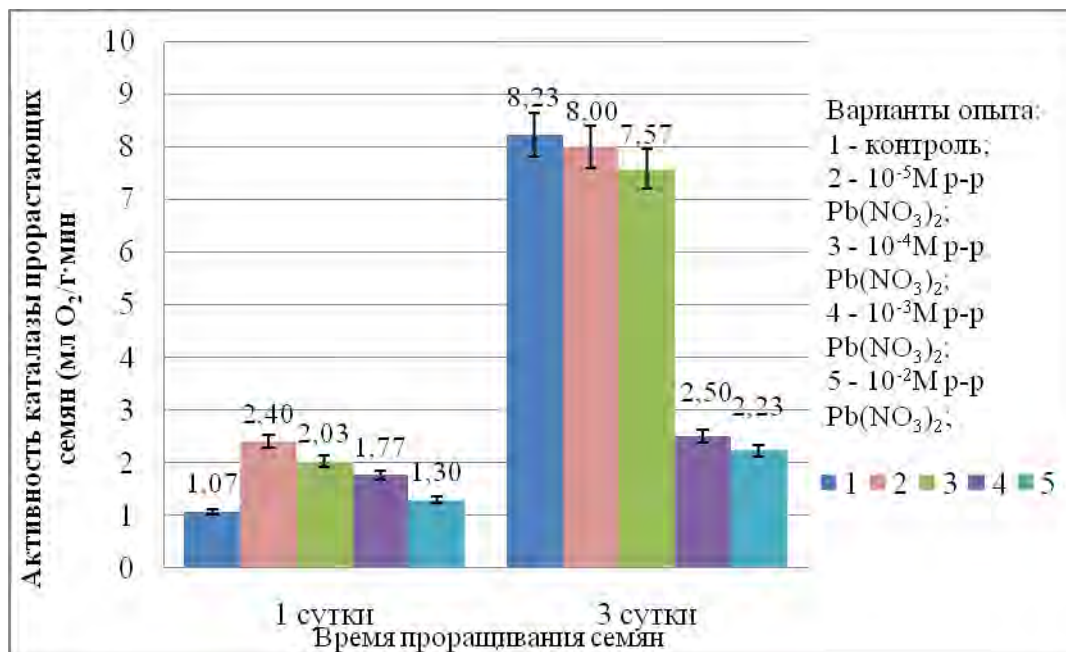


Рис. 2. Активность каталазы в прорастающих семенах пшеницы при воздействии нитрата свинца различной концентрации.

Активность фермента на третьи сутки повысилась во всех вариантах опыта, однако значения были ниже контрольных показаний. В прорастающих семенах при максимальной концентрации свинца активность каталазы уменьшилась в 4 раза по отношению к контролю. Данные эксперимента согласовываются с литературными данными. В опытах М. Г. Половниковой и О. Л. Воскресенской [21], О. З. Еремченко и др. [22] при усилении загрязнения среды поллютантами наблюдалось снижение активности каталазы. Предполагаем, что адаптация прорастающих семян к повышенным дозам свинца осуществляется за счет других антиоксидантов.

В реализации адаптационного потенциала отводится особая роль пероксидазам, которые восстанавливают перекись водорода до воды, окисляя при этом различные

соединения. Изучение активности пероксидазы – важный факт оценки противострессового ответа на воздействие ионов свинца.

Проведенные исследования показали, что активность пероксидазы за время прорастания семян была ниже контрольных значений во всех вариантах опыта (рис. 3). На первые сутки прорастания семян пшеницы максимальные концентрации (10^{-2} – 10^{-3} М) нитрата свинца угнетали активность фермента в среднем на 33 %, а на третьи сутки при сублетальной дозе металла (10^{-2} М) активность пероксидазы почти полностью тормозилась. Её значения были ниже в 1,6 раза от активности фермента на первые сутки прорастания семян. При концентрации поллютанта 10^{-3} М активность энзима достоверно не изменялась от начала прорастания семян. На порядок ниже содержание металла в среде произрастания (10^{-4} М) способствовало уменьшению активности фермента в среднем в 1,35 раза на протяжении всего эксперимента.

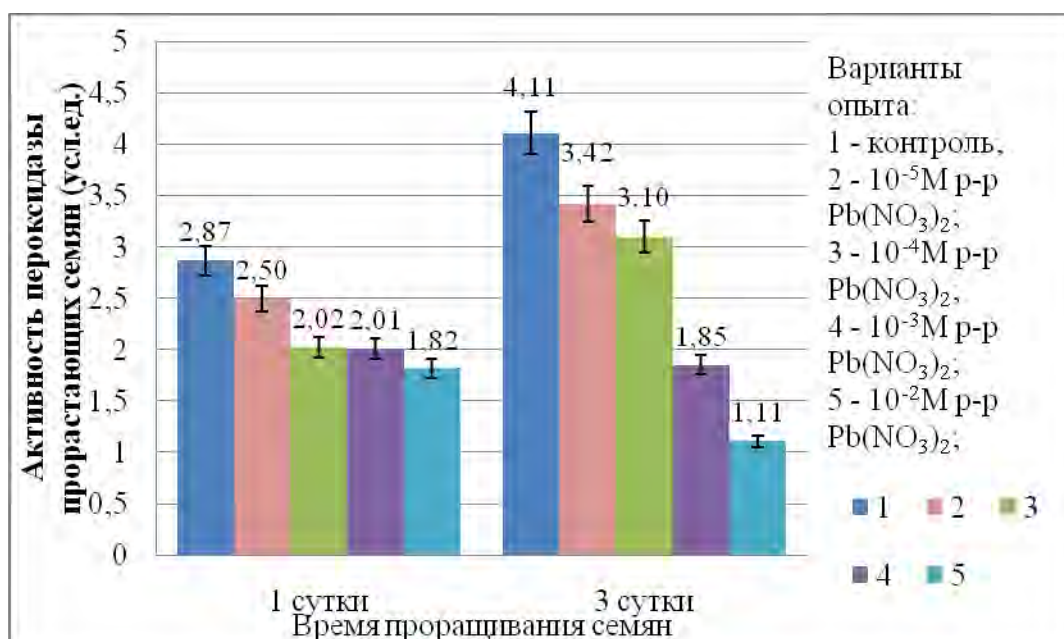


Рис. 3. Активность пероксидазы в прорастающих семенах пшеницы под действием нитрата свинца различных концентраций.

Минимальное количество нитрата свинца в среде произрастания семян (10^{-5} М) незначительно повлияло на активность фермента. На первые сутки значения ниже контрольных на 13 %, а на третьи – на 17 %.

Таким образом, активность пероксидазы по сравнению с активностью каталазы значительно меньше. Увеличение активности каталазы, по всей видимости, отражает естественный ответ растения на избыток свободных радикалов при подавленной функции пероксидазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при повышенных концентрациях свинца происходит торможение деятельности антиоксидантных ферментов, как каталазы, так и пероксидазы, особенно при сублетальных дозах металла. Возможно, уменьшение активности изучаемых ферментов обусловлено достаточно высоким уровнем перекиси водорода и изучаемая нами система антиоксидантной защиты не может полностью обезвреживать свободные радикалы и перекиси при высоких концентрациях свинца.

Из литературных данных известно, что двухвалентные ионы тяжелых металлов в высоких концентрациях способны частично или полностью вытеснить металлы из активного центра ферментов, в результате чего ферменты утрачивают свою активность. В случае пероксидазы происходило, по-видимому, вытеснение железа из молекул фермента ионами свинца, что и приводило к значительному ингибированию пероксидазной активности в прорастающих семенах пшеницы. Активность каталазы снижалась вследствие поступления ионов свинца внутрь пероксисом, где сосредоточен большой пул каталазы, и дальнейшего вытеснения ионами свинца железа из активного центра.

В нашей работе результаты исследования активности каталазы и пероксидазы прорастающих семян озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Куяльник не согласовываются с опубликованными данными других исследователей, что, вероятно, обусловлено сортовыми особенностями озимой пшеницы.

Список литературы

1. Серегин И. В. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения / И. В. Серегин, В. Б. Иванов // Физиология растений. – 2001. – Т. 48, № 4. – С. 606–630.
2. Титов А. Ф. Тяжелые металлы и растения / А. Ф. Титов, Н. М. Казнина, В. В. Таланова. – Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2014. – 194 с.
3. Мазей Н. Г. Влияние ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} на рост и развитие растений пшеницы / Н. В. Мазей // Известия Пензенского государственного педагогического университета. Серия: Естественные науки. – 2008. – № 10 (14). – С. 33–38.
4. Обухов А. И. Состояние свинца в системе почва–растение в зонах влияния автомагистралей / А. И. Обухов, О. М. Лепнева // Свинец в окружающей среде / Под ред. Добровольского В. В. – М.: Наука, 1987. – С. 149–165.
5. Сазанова К. А. Генерация супероксидного анион–радикала в листьях растений при хроническом действии тяжелых металлов / К. А. Сазанова, Д. И. Башмакова, А. С. Лукаткин // Труды КарНЦ РАН. Серия: Экспериментальная биология. – 2012. – № 2. – С. 119–124.
6. Балахина Т. И. Влияние кадмия на CO_2 -газообмен, переменную флуоресценцию хлорофилла и уровень антиоксидантных ферментов в листьях гороха / Т. И. Балахина [и др.] // Физиология растений. – 2005. – Т. 52, № 1. – С. 21–26.
7. Холодова В. П. Адаптация к высоким концентрациям солей меди и цинка растений хрустальной травки и возможность их использования в целях фиторемедиации / В. П. Холодова, К. С. Волков, Вл. В. Кузнецов // Физиология растений. – 2005. – Т. 52, № 6. – С. 848–858.
8. Деви С. Р. Антиокислительная активность растений *Brassica juncea*, подвергнутых действию высоких концентраций меди / С. Р. Деви, М. Н. В. Прасад // Физиология растений. – 2005. – Т. 52, № 2. – С. 233–237.
9. Яруллина Л. М. Влияние тяжелых металлов на активность анти-оксидантных ферментов растений пшеницы / Л. М. Яруллина // Материалы Международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2011», Москва, 11–15 апр., 2011. Секц. Биология. – 2011. – С. 315–316.

10. ГОСТ 12038–84. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести (с Изменениями N 1, 2). Требования – Введ. 1986–06–30. – М.: Межгосударственный стандарт: Изд-во стандартов, 2011. – 29с.
11. Вальтер О. А. Практикум по физиологии растений с основами биохимии / О. А. Вальтер, Л. М. Пиневиц, Н. Н. Варасов – М.: Гос. Изд-во сельскохоз. лит-ры, 1959. – 258 с.
12. Бояркин А. Н. Быстрый метод определения активности пероксидазы // А. Н. Бояркин // Биохимия. – 1951. – Т.16, вып. 4. – С. 352–355.
13. Третьяков Н. Н. Практикум по физиологии растений / Н. Н. Третьяков, Т. В. Карнаухова, Л. А. Паничкин – М.: Агропромиздат, 1990. – 271 с.
14. Протасов К. В. Статистический анализ экспериментальных данных / К. В. Протасов – М: Мир, 2005. – 232 с.
15. Обручева Н. В. Физиология инициации прорастания семян / Н. В. Обручева, О. В. Антипова // Физиология растений. – 1997. – Т. 44, №2. – С. 287–302.
16. Карташов А. В. Роль систем антиоксидантной защиты при адаптации дикорастущих видов растений к солевому стрессу / А. В. Карташов [и др.] // Физиология растений. – 2008. – Т. 55, № 4. – С. 516–522.
17. Nouairi I. Antioxidant defense system in leaves of Indian mustard (*Brassica juncea*) and rape (*Brassica napus*) under cadmium stress / Nouairi I., Ben Ammar W., Ben Youssef N., Ben Miled D. D., Ghorbal N. H., Zarrouk M. // *Acta Physiol. Plant.* – 2009. – Vol. 31, No 2. – P. 237–247.
18. Hu Y. Cadmium toxicity and translocation in rice seedlings are reduced by hydrogen peroxidase pretreatment / Hu Y., Ge Y., Zhang C., Ju T., Cheng W. // *J. Plant Growth Regul.* – 2009. – Vol. 59. – P. 51–61.
19. Amirjani M. R. Effects of cadmium on wheat growth and some physiological factors / Amirjani M. R. // *Int. J. Forest Soil Erosion.* – 2012. – Vol. 2, No 1. – P. 50–58.
20. Половникова М. Г. Изменение активности компонентов системы антиоксидантной защиты и полифенолоксидазы у газонных растений на разных этапах онтогенеза в условиях городской среды / М. Г. Половникова, О. Л. Воскресенская // Физиология растений. – 2008. – Т. 55, № 5. – С. 777–785.
21. Еремченко О. З. Активность компонентов антиоксидантной защиты *Raphanus Sativus* L. при выращивании на почве, загрязненной сульфатами свинца и кадмия / О. З. Еремченко, М. Г. Кусакина, Т. Н. Голева // Вестник Пермского университета. Серия: Биология. – 2014. – Вып. 1. – С. 24–29.

THE ACTIVITY OF ANTIOXIDANT ENZYMES IN GERMINATING WHEAT SEEDS (*TRITICUM AESTIVUM* L.) UNDER THE IMPACT OF LEAD NITRATE

Reshetnik G. V., Zadiranova N. S., Serov A. V.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation
E-mail: levina.galya.60@mail.ru*

First obtained results the influence of increasing concentrations of lead nitrate on the rate of entry of water into germinating seeds, germination energy and germination of winter wheat seeds (*Triticum aestivum* L.) varieties Kuyalnik. The obtained data of activity of enzymes of the antioxidant defense system (catalase and peroxidase) in germinating seeds exposed to lead nitrate. It is established that with increasing concentration of lead ions in the medium enhanced the growth inhibitory effect on the extent of the flow of water in wheat seeds, germination energy and germination of seeds. When the maximum metal concentration (10^{-2} M) the flow of water is slowed by 18 %,

germination energy by 33 %, laboratory germination – by 26 %. Low doses of lead had not had such a negative impact on these indicators.

The response of germinating seeds on the effect of different concentrations of salts of lead is to reduce the activity of enzymes catalase and peroxidase. With the time of seed germination the enzyme activity increased in all variants of experience. On the third day, there was a decrease functioning of antioxidant enzymes compared with the control, particularly peroxidases. In the variant with a maximum lead concentration of 10^{-2} M catalase activity 21 % higher readings in the control variant during the first day, and on others the activity of catalase decreased in 4 times compared to control. The activity of peroxidase during the germination of the seeds was below control values in all variants of experience.

Keywords: wheat seeds (*Triticum aestivum* L.), antioxidant enzymes, peroxidase, catalase, lead nitrate.

References

1. Serejogin I. V., Ivanov V. B. Physiological aspects of cadmium and lead toxic effects on higher plants, *Russian Journal of Plant Physiology*, **48**, **4**, 606 (2001).
2. Titov A. F., Kaznina N. M., Talanova V. V. *Heavy metals and plants*, 194 (Petrozavodsk: KarRC of RAS, 2014).
3. Mazei N. G. Influence of Cd^{2+} and Pb^{2+} ions on growth and development of wheat plants, *Proceed. of Penza State Pedagogical Un. Series: Natural Sciences*, **10** (**14**), 33 (2008).
4. Obukhov A. I., Lepneva O. M. *The state of Lead in the soil – plant system in zones of impact from highways*, Lead in the Environment ed.by V. V. Dobrovolsky, 149 (M.: Nauka, 1987).
5. Sazanova K. A., Bashmakov D. I., Lukatkin A. S. *Generation of superoxide anion radical in plants leaves under chronic influence of heavy metals*, **2**, 119 (Trans. of KarRC of RAS., 2012).
6. Balakhnina T. I., Kosobryukhov A. A., Ivanov A. A., Kreslavskii V. D. The effect of cadmium on CO_2 exchange, variable fluorescence of chlorophyll, and the level of antioxidant enzymes in pea leaves, *Russian Journal of Plant Physiology*, **52**, **1**, 15 (2005).
7. Kholodova V. P., Volkov K. S., Kuznetsov V. V. Adaptation of the common ice plant to high copper and zinc concentrations and their potential using for phytoremediation, *Russian Journal of Plant Physiology*, **52**, **6**, 748 (2005).
8. Devi S. R., Prasad M. N. V. Antioxidant Capacity of Brassica juncea Plants Exposed to Elevated Levels of Copper, *Russian Journal of Plant Physiology*, **52**, **2**, 233 (2005).
9. Yarullina L. M. The Influence of heavy metals on the activity of antioxidant enzymes of wheat plants *Proceedings of the International youth scientific forum "Lomonosov – 2011", Moscow, 11-15 apr., 2011. Section. Biology*, 315 (2011).
10. GOST 12038-84. The agricultural seeds. Methods for determination of germination (with a change in N 1, 2). Available at: http://docs.nevacert.ru/files/gost/gost_12038-1984.pdf
11. Walter O. A., Pinevich L. M., Varas N. N. *Workshop on the basics of plant physiology biochemistry*, 258 (SPAL, 1959).
12. Boyarkin A. Rapid method for peroxidase activity determination, *Biokhimiya*, **16**, **4**, 352 (1951).
13. Tretyakov N. N. *Workshop on Plant Physiology*, 287 (Moscow, Kolos, 1990).
14. Protasov K. V., *The statistical analysis of experimental data*, 232 (World, Moscow, 2005).
15. Obrucheva N. V., Antipova O. V. Physiology initiation of seed germination. *Fiziologiya rasteniy*, **44**, **2**, 287 (1997).
16. Kartashov A. V., Radyukina N. L., Ivanov Yu V., Pashkovskii P. P., Shevyakova N. I., Kuznetsov V. V. Role of antioxidant systems in wild plant adaptation to salt stress, *Russian Journal of Plant Physiol*, **55**, **4**, 516 (2008).

17. Nouairi I., Ben Ammar W., Ben Youssef N., Ben Miled D. D., Ghorbal N. H., Zarrouk M. Antioxidant defense system in leaves of Indian mustard (*Brassica juncea*) and rape (*Brassica napus*) under cadmium stress, *Acta Physiol. Plant*, **31**, **2**, 237 (2009).
18. Hu Y., Ge Y., Zhang C., Ju T., Cheng W. Cadmium toxicity and translocation in rice seedlings are reduced by hydrogen peroxidase pretreatment, *J. Plant Growth Regul.*, **59**, 51 (2009).
19. Amirjani M. R. Effects of cadmium on wheat growth and some physiological factors, *Int. J. Forest Soil Erosion*, **2**, **1**, 50 (2012).
20. Polovnikova M. G., Voskresenskaya O. L. Activities of antioxidant system components and polyphenol oxidase in ontogeny of lawn grasses under megapolis conditions, *Russian Journal of Plant Physiol.*, **55**, **5**, 777 (2008).
21. Eremchenko O. Z., Kusakina M. G., Goleva T. N. The influence of soil pollution by $PbSO_4$ and $CdSO_4$ on the antioxidant system of *Raphanus sativus* L. *Perm University Bulletin. Series: Biology*, **1**, 24 (2014).

УДК 612.822

ОСОБЕННОСТИ ВЫЗВАННЫХ И СВЯЗАННЫХ С СОБЫТИЕМ ЭЭГ-ПОТЕНЦИАЛОВ У ДЕТЕЙ, ВОСПИТЫВАЮЩИХСЯ В ШКОЛЕ- ИНТЕРНАТЕ

Эйсмонт Е. В., Павленко В. Б.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: evgenija.eismont@mail.ru*

В исследовании приняли участие 32 мальчика 11–15 лет: 16 мальчиков – воспитанники школы-интерната и 16 мальчиков, живущих в семьях с биологическими родителями и обучающихся в общеобразовательных школах. По большинству параметров вызванных ЭЭГ-потенциалов, зарегистрированных в парадигме go/no-go, между воспитанниками интерната и их сверстниками, воспитывающимися в семьях, не было выявлено статистически значимых различий. Значимые различия наблюдались в величинах латентного периода потенциала N1 и амплитуды потенциала N2, которые у воспитанников интерната были выше, чем у испытуемых контрольной группы, что указывает на некоторую незрелость вызванной электрической активности у воспитанников интерната.
Ключевые слова: вызванные потенциалы, связанные с событием потенциалы, воспитанники интерната.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелая социально-экономическая ситуация, в которой на протяжении последних двух десятилетий находились регионы бывшего СССР, привела к появлению большого количества детей-сирот, воспитывающихся в детских домах и школах-интернатах. Существует значительное число работ, указывающих на то, что для таких детей характерны нарушения развития когнитивных функций, социального взаимодействия и мотивационно-эмоциональной сферы [1–3]. Нарушения связывают в первую очередь с отсутствием материнской заботы и «близкого» взрослого, а также с такими факторами, как малое число воспитателей, приходящееся на большие группы детей, недостаточный уровень ухода за ними, обедненная среда детского дома или интерната (однообразная обстановка, недостаток впечатлений и т. д.) [3].

Влияние указанных факторов на развитие высших психических функций может быть опосредовано задержками в созревании структур ЦНС [4]. Как известно, в детском возрасте должен происходить резкий скачок речевого, умственного и двигательного развития, обусловленный созреванием неокортекса. При этом происходит дифференцировка и рост нейронов неокортекса, резкое увеличение синаптической плотности в коре и миелинизация волокон в разных регионах ЦНС [5]. В этом процессе исключительно важную роль играет поступление разнообразных значимых сигналов, обеспечиваемых физическим, биологическим и

социальным окружением. Недостаток таких сигналов, как предполагают, может приводить к нейрофизиологическим нарушениям. Кроме того, установлено, что ранние стрессы, в том числе вызванные разлучением с близкими людьми, также негативно влияют на развитие структур лимбической системы мозга, что проявляется в значительных морфологических изменениях миндалины и гиппокампа детей [6]. Такие нарушения могут отражаться в паттерне текущей электроэнцефалограммы (ЭЭГ) ребенка, что и было показано ранее исследованиями нашей [7] и других лабораторий [4, 5]. Особый интерес представляет анализ паттернов, вызванных и связанных с событием ЭЭГ-потенциалов (ВП и ССП). Временные и амплитудные характеристики ВП и ССП отражают степень развития когнитивных функций индивида, контроль им параметров собственной деятельности [8]. Имеются лишь единичные работы, в которых у детей-сирот, воспитывающихся в детских домах Румынии или усыновленных после пребывания в этих учреждениях, анализировали особенности ССП, зарегистрированных в классической go/no-go парадигме [9, 10]. Результаты этих работ показали, что в паттерне ССП обследованных детей-сирот имелись нарушения, свидетельствующие о серьезном отставании в развитии испытуемых. Однако исследований особенностей ВП и ССП у детей, воспитывающихся в школах-интернатах Республики Крым, ранее не проводилось. В связи с этим целью настоящей работы было выявление особенностей ССП воспитанников школы-интерната г. Симферополя.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В исследовании приняли участие 32 мальчика в возрасте 11–15 лет, которые были представлены двумя группами: основной и контрольной. Основная группа включала в себя 16 детей, постоянно проживающих и обучающихся в школе-интернате г. Симферополя. Контрольная группа была представлена 16-ю детьми, живущими в семьях с биологическими родителями и обучающимися в средних общеобразовательных школах г. Симферополя. Средний возраст мальчиков в основной и контрольной группах составил $160,4 \pm 3,9$ и $159,9 \pm 3,9$ месяцев соответственно.

ВП и ССП регистрировали в двустимульной go/no-go парадигме с помощью автоматизированного комплекса, состоящего из электроэнцефалографа EEG-16S («Medicog»), лабораторного интерфейса и компьютера. ЭЭГ-потенциалы отводили монополярно в точках F3, F4, C3, C4, P3, P4, T3, T4, O1, O2, согласно системе 10-20. Референтным электродом служили объединенные контакты над сосцевидными отростками черепа. Рабочей программой была «ERP-2» (программист Арбатов В. В.). Участникам исследования предъявляли 30 пар акустических стимулов разной тональности с интервалами по 2 с внутри пары и по 4 с между парами. Пары тональных стимулов предъявлялись в случайном порядке с одинаковой (приближающейся к 50 %) вероятностью появления как низкого, так и высокого тона. Задача испытуемых заключалась в том, чтобы нажать на кнопку ведущей рукой в ответ на предъявление второго стимула пары, состоящей из двух стимулов одинаковой частоты, высокой или низкой, и не реагировать на пары

сигналов, имеющих разную тональность. Время реакции не должно было превышать эталонную величину. Первоначально эталонное время устанавливали равным 380 мс, но в дальнейшем после первой и всех последующих реакций испытуемого эталонное время рассчитывалось как медиана всех имеющихся на данный момент значений реакций испытуемого. Таким образом, эталонное время было индивидуальным, т. к. представляло собой величину, рассчитанную отдельно для каждого испытуемого, и менялось в процессе выполнения задачи. После каждого нажатия на кнопку рассчитанное значение эталонного времени реакции сопоставлялось с текущей величиной времени реакции испытуемого. Если данная величина было меньше либо равнялась эталонному значению, то задача считалась выполненной успешно, в противном случае – неуспешно. Поскольку данный метод позволяет автоматически подстраивать сложность выполнения задания для каждого испытуемого, этот подход является более корректным в регистрации ВП по сравнению с тем, при котором за эталонное время принимается фиксированная величина [11]. Испытуемый получал сигнал обратной связи, информирующий о правильном или неправильном выполнении задания (соответственно вертикальная или горизонтальная черта на световом табло).

У детей оценивали среднее время реакции, число пропусков значимых стимулов (испытуемый не нажал на кнопку, когда это требовалось), а также количество ошибочных нажатий (нажимали на кнопку в ответ на предъявление стимулов, не требующих двигательной реакции).

Исследуемые компоненты ВП и ССП развивались в следующие временные интервалы: P1 – 50–100 мс, N1 – 100–150 мс, P2 – 150–250 мс, N2 – 200–300 мс, P300 – 250–500 мс после предъявления сигналов. При расчете значений амплитуд P1, P2 и P300 определяли максимальную величину позитивного отклонения в соответствующем временном интервале. При расчете значений амплитуд N1 и N2 определяли максимальную величину негативного отклонения в соответствующем временном интервале.

Амплитуда УНВ рассчитывалась как среднее арифметическое текущих амплитуд, измеренных через каждые 10 мс. Рассчитывались амплитуды следующих фаз УНВ: УНВ интегральная, или УНВ (и), определялась в промежутке от 300 до 2000 мс с момента предъявления первого сигнала из пары сигналов; УНВ ориентировочная, или УНВ (о), вычислялась в промежутке от 300 до 1000 мс с момента предъявления первого сигнала из пары сигналов; УНВ терминальная, или УНВ (т), отражающая готовность к реакции на стимул, вычислялась в промежутке от 1000 до 2000 мс с момента предъявления первого сигнала из пары сигналов. Остальные подробности методики описаны ранее [11].

Данные электрофизиологического исследования количественно обрабатывались посредством стандартных методов вариационной статистики. При статистическом анализе экспериментальных данных применяли непараметрический U-критерий Манна – Уитни.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Средние значения показателей, определяемых при выполнении задания теста go/no-go детьми контрольной и основной групп, представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения показателей, определяемых при выполнении теста go/no-go, в контрольной и основной группах

Показатель	Контрольная группа (n=16)	Основная группа (n=16)
Среднее время реакции, мс	280,21 ± 9,37	396,26 ± 42,65 *
Ошибки пропуска значимых стимулов, %	0,63 ± 0,45	1,67 ± 0,68
Ошибочные нажатия, %	7,50 ± 2,01	12,29 ± 2,33

Примечание. Приведены средние значения ± ошибка среднего. Звездочкой обозначен случай достоверных различий между показателями испытуемых контрольной и основной групп: * – $P < 0,05$.

Данные, представленные в таблице, свидетельствуют о том, что воспитанники интерната характеризуются статистически значимо большим временем реакции при выполнении задания, т. е. они выполняли задание с меньшей скоростью, чем дети контрольной группы. Кроме того, мальчики, относящиеся к основной группе, совершали больше ошибок при выполнении двигательного теста, чем испытуемые контрольной группы. Воспитанники интерната совершали больше пропусков значимых стимулов, что свидетельствует о невнимательности, а также чаще нажимали на кнопку в ответ на предъявление стимулов, не требующих двигательной реакции, что свидетельствует о сниженном самоконтроле, повышенной импульсивности и трудности в подавлении подготовленного двигательного акта. Однако указанные различия в правильности выполнения задания детьми обследованных групп не достигали уровня статистической значимости.

Сравнительный анализ амплитудно-временных параметров, вызванных и связанных с событиями ЭЭГ-потенциалов у испытуемых контрольной и основной групп, показал следующее. По большинству исследуемых параметров ВП и ССП у мальчиков обеих групп выявлены лишь тенденции к различиям. В то же время отдельные параметры в ряде отведений достоверно отличались.

На рис. 1 представлены средние значения амплитуды потенциала P1 у испытуемых обеих групп. Диаграммы демонстрируют большие значения амплитуды потенциала P1 у воспитанников интерната, чем у мальчиков контрольной группы.

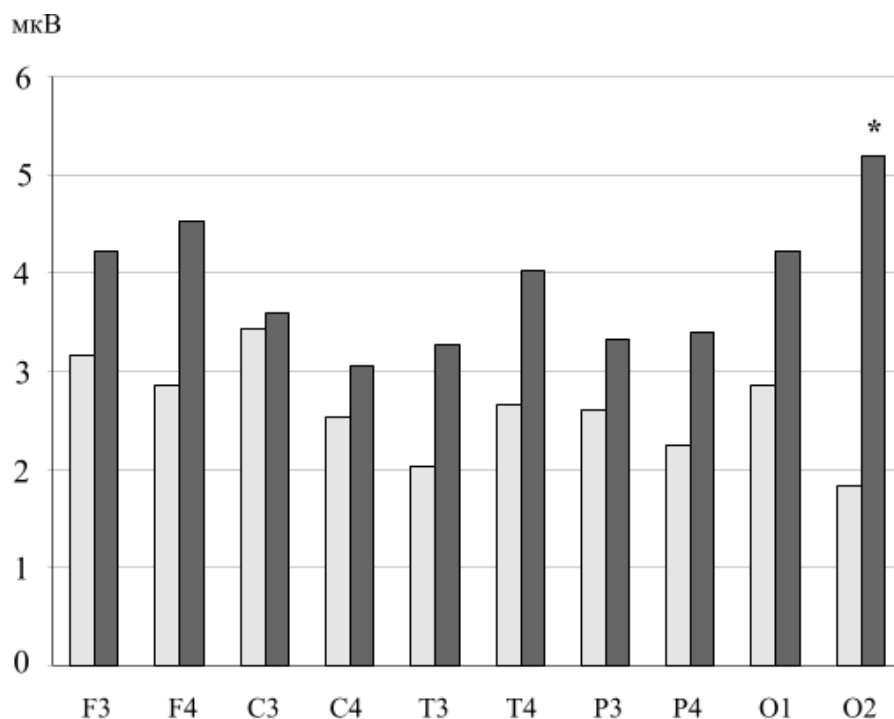


Рис. 1. Диаграммы средних значений амплитуды потенциала P1 у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. Под диаграммами указаны локусы отведений вызванных потенциалов. По вертикали – амплитуда, мкВ. Звездочкой обозначен случай достоверных различий между группами: * – $P < 0,05$.

Из данных литературы известно, что компонент P1 достигает наибольшей амплитуды во фронтальных и центральных областях коры [12]. Отмечают увеличение амплитуды P1, возникающего при предъявлении стимулов, к которым привлекается внимание, и неизменность либо снижение амплитуды ВП на стимулы, находящиеся вне пределов сферы внимания [13]. Однако результаты нашего исследования показали, что дети основной группы имели более низкие значения параметров, характеризующих уровень развития внимания. Таким образом, интерпретация больших значений амплитуды вызванного потенциала P1 у воспитанников интерната вызывает затруднения и требует более глубокого анализа.

Сравнение значений латентного периода компонента P1 у испытуемых обеих групп не показало наличие статистически значимых различий. В лобных и височных областях обоих полушарий, а также в правой затылочной области данный показатель был выше у воспитанников интерната, тогда как в центральных и теменных областях обоих полушарий и в левой затылочной области латентный период потенциала P1 был выше у детей основной группы.

В значениях амплитуды вызванного потенциала N1 между воспитанниками интерната и детьми контрольной группы не было выявлено статистически значимых различий. Средние значения амплитуд потенциала N1 у испытуемых обеих групп представлены в виде столбчатых диаграмм на рис. 2.

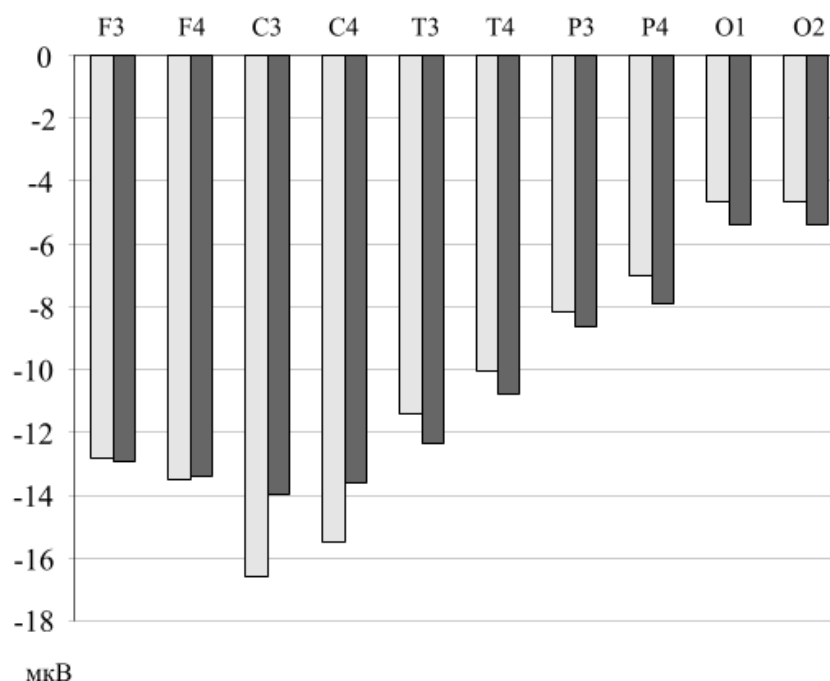


Рис. 2. Диаграммы средних значений амплитуды потенциала N1 у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. Под диаграммами указаны локусы отведений вызванных потенциалов. По вертикали – амплитуда, мкВ.

Из рисунка видно, что в большинстве локусов, от которых производилась регистрация вызванной ЭЭГ-активности, амплитуда компонента N1 больше у детей основной группы. У воспитанников интерната наблюдались также большие значения латентного периода данного компонента ВП по сравнению с аналогичным показателем у испытуемых контрольной группы, причем в височной и теменной областях правого полушария выявленные различия достигали уровня статистической значимости (рис. 3).

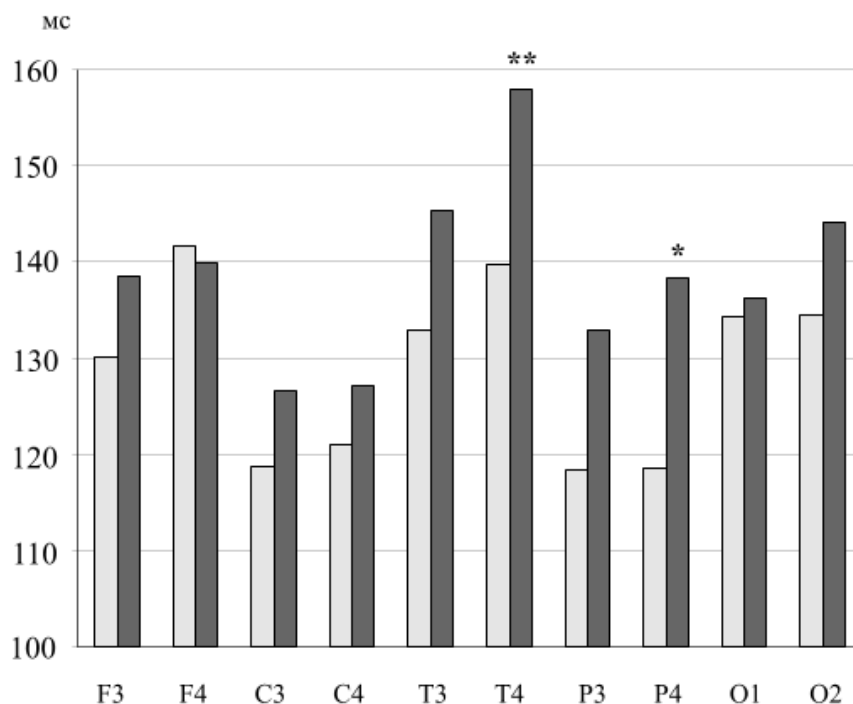


Рис. 3. Диаграммы средних значений латентного периода потенциала N1 у испытуемых контрольной (светлые столбики; $n = 16$) и основной (темные столбики; $n = 16$) групп. Под диаграммами указаны локусы отведений вызванных потенциалов. По вертикали – латентный период, мс. Звездочками обозначены случаи достоверных различий между группами: * – $P < 0,05$, ** – $P < 0,01$.

Потенциал N1 генерируется нейронами первичной слуховой коры, и его наличие свидетельствует о том, что интенсивность стимула достаточна для его различения. Считается, что компонент N1 отражает селективное внимание к базовым характеристикам стимула, начальный отбор для дальнейшего распознавания стимула и намеренное различие [14]. Имеется связь компонента N1 с избирательным вниманием – прямо пропорциональная зависимость для амплитуды (у детей с дефицитом внимания амплитуды данного компонента снижена) и обратно пропорциональная – для латентного периода. [15]. Таким образом, можно заключить, что воспитанники интерната, характеризующиеся большими величинами латентного периода компонента N1, затрачивают больше времени на когнитивный анализ поступающей к ним информации, что приводит к снижению эффективности произвольного внимания.

Сравнительный анализ амплитуд и латентных периодов вызванного потенциала P2 у испытуемых обеих групп показал следующие результаты. Амплитуда данного ВП у мальчиков основной и контрольной групп не имела статистически значимых различий. В левой и правой лобных областях, центральной, височной и теменной

областях левого полушария амплитуда потенциала P2 была несколько выше у детей основной группы, а в центральной, височной, теменной областях правого полушария и в обоих затылочных отведениях – у испытуемых контрольной группы. Средние значения латентных периодов потенциала P2 у мальчиков обеих групп представлены на рис. 4.

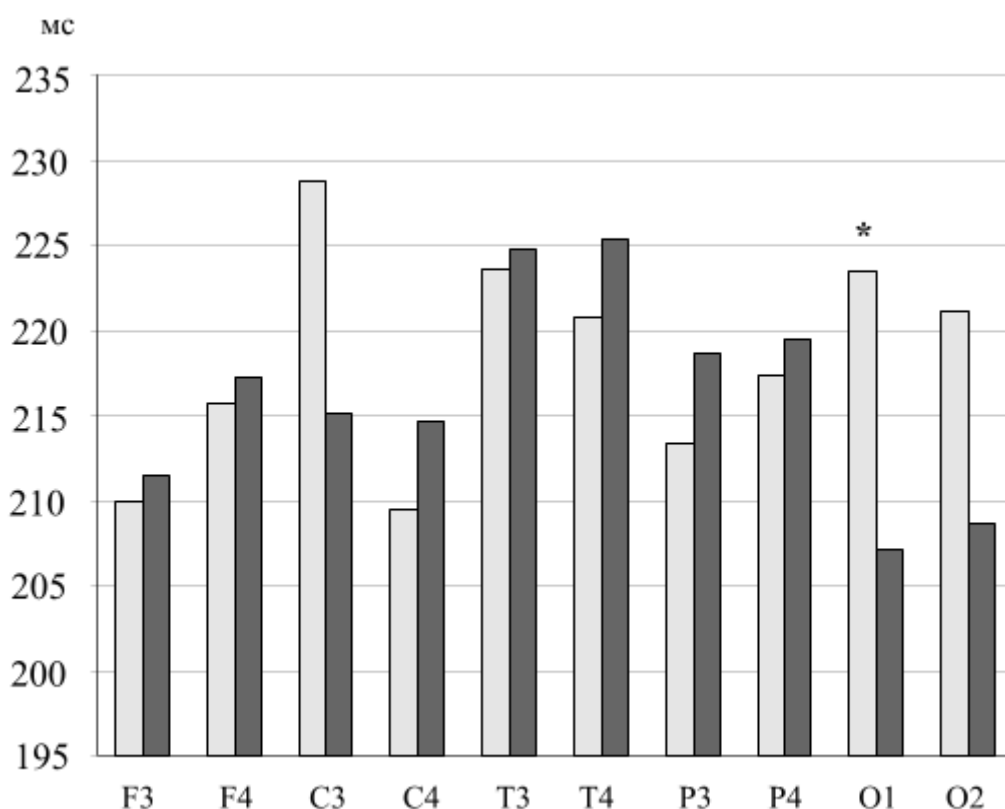


Рис. 4. Диаграммы средних значений латентного периода потенциала P2 у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. Остальные обозначения те же, что на рис. 3.

Из приведенного выше рисунка видно, что в большинстве отведений латентный период компонента P2 больше у воспитанников интерната, однако в центральной области левого полушария и затылочных областях данный показатель выше у испытуемых контрольной группы, причем в левой затылочной области различия являются статистически значимыми. Из данных литературы известно: между значениями амплитуды и латентного периода потенциала P2 имеется прямо пропорциональная зависимость, а максимальные значения латентного периода, как правило, регистрируются в лобных и центральных отведениях [18].

Сравнительный анализ выявил различия в значениях амплитуды негативного компонента N2 (рис. 5).

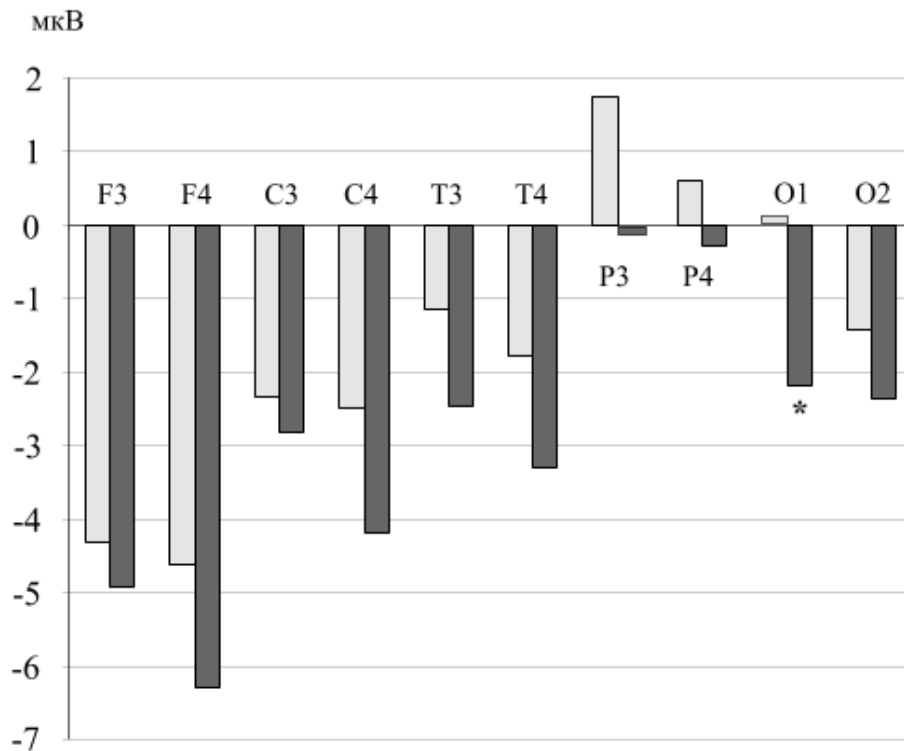


Рис. 5. Диаграммы средних значений амплитуды потенциала N2 у испытуемых контрольной (светлые столбики; $n = 16$) и основной (темные столбики; $n = 16$) групп. Под диаграммами указаны локусы отведений вызванных потенциалов. По вертикали – амплитуда, мкВ. Звездочкой обозначен случай достоверных различий между группами: * $P < 0,05$.

Представленный рисунок демонстрирует более выраженную негативность потенциала N2 у воспитанников интерната. У мальчиков, воспитывающихся в семьях, данный компонент в ряде отведений даже имеет положительные значения. Считается, что развитие потенциала N2 связано с активностью механизмов селекции информации и его амплитуда отражает процессы категоризации информации. Чем более развито избирательное внимание, тем меньше амплитуда компонента N2 [8, 17–19]. Поэтому полагают, что для индивидов с выраженной волной N2 характерна некоторая расфокусировка внимания. В исследованиях нашей лаборатории [20] ранее показано, что амплитуда потенциала N2 больше у детей пяти-семи лет, чем у детей 10–12 лет, а у тех, в свою очередь, данная величина больше, чем у подростков 15–16 лет. Данный факт позволил выдвинуть предположение, что уменьшение амплитуды компонента N2 по мере взросления связано с развитием механизмов селективного внимания. С возрастом выделение релевантной информации осуществляется на более ранних стадиях обработки

последней, когда происходит генерация компонентов N1 и P2. Таким образом, можно предположить, что воспитанники интерната, которые в нашем исследовании характеризуются большими величинами амплитуд потенциала N2 по сравнению со сверстниками из контрольной группы, медленнее обрабатывают поступающую к ним информацию и имеют менее зрелые параметры ВП. Подтверждением того, что воспитанники интерната менее эффективно обрабатывают поступающую к ним информацию, является и тот факт, что среднее время реакции у них значимо больше, чем у детей контрольной группы.

Средние значения латентного периода волны N2 у испытуемых обеих групп представлены на рис. 6.

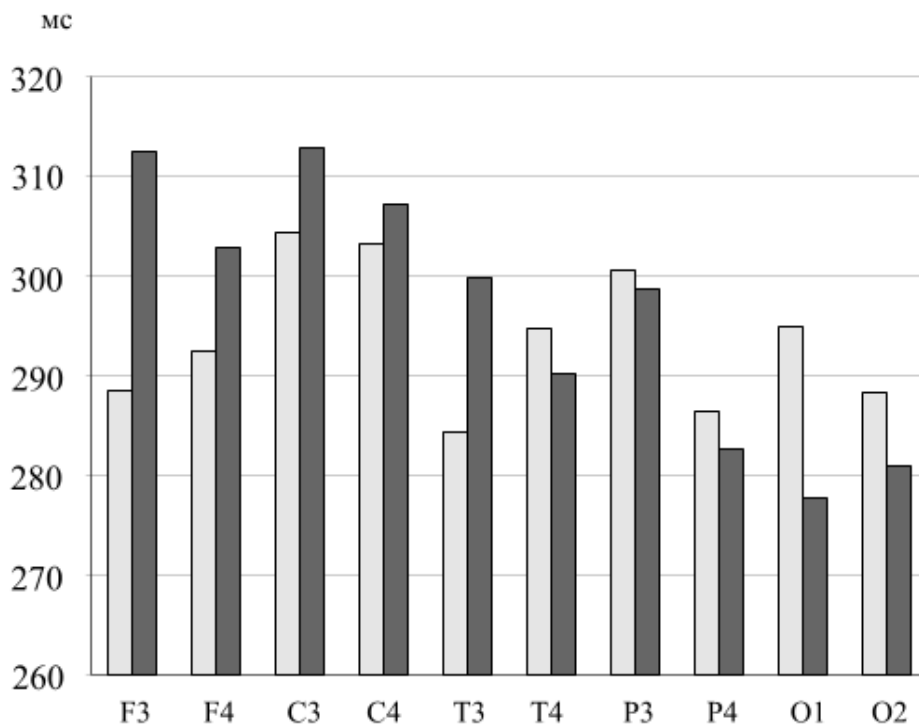


Рис. 6. Диаграммы средних значений латентного периода потенциала N2 у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. Остальные обозначения те же, что на рис. 3.

Статистически значимых различий в величине латентного периода рассматриваемого ВП между мальчиками обеих групп не выявлено, однако обращает на себя внимание то, что в лобных, центральных областях и левой височной области значения латентного периода компонента N2 больше у воспитанников интерната, тогда как в теменных, затылочных областях и правой височной области данный параметр выше у испытуемых контрольной группы.

В значениях амплитуды связанного с событиями потенциала P300 между воспитанниками интерната и мальчиками, воспитываемыми в семьях, статистически достоверных различий установлено не было (рис. 7).

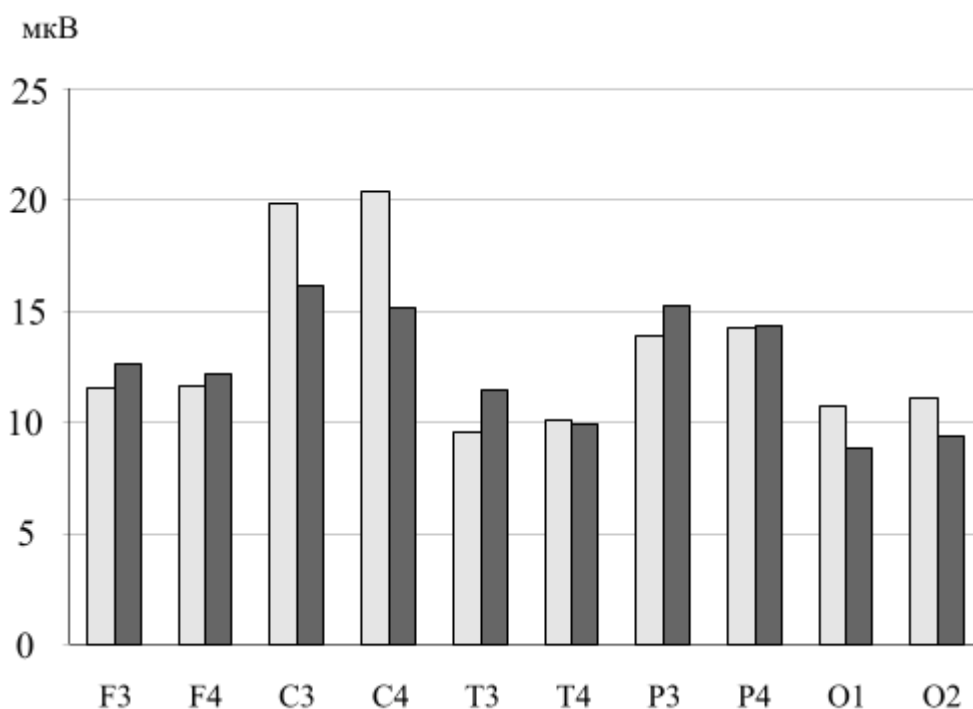


Рис. 7. Диаграммы средних значений амплитуды волны P300 у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. Под диаграммами указаны локусы отведений ВП. По вертикали – амплитуда, мкВ.

Представленные диаграммы свидетельствуют о том, что в лобных и теменных областях, а также левой височной области амплитуда P300 выше у испытуемых основной группы, а в центральных, затылочных областях и правой височной области – выше у детей контрольной группы. По величине латентного периода потенциала P300 между испытуемыми обеих групп также не наблюдалось статистически значимых различий, при этом в большинстве отведений данный показатель был выше у мальчиков контрольной группы. Из данных литературы [21] известно, что амплитуда связанного с событиями потенциала P300 больше при предъявлении целевого стимула, чем нецелевого, причем амплитуда зрительного ВП больше, чем слухового. Считают, что параметры P300 отражают процессы миелинизации нервных волокон и синаптогенеза в различных отделах ЦНС, прежде всего во фронтальных регионах неокортекса. В связи с этим их можно расценивать как индикатор когнитивной зрелости мозга. Так, показано, что в случае

задержанного психического развития, характерного для детей, чьи родители больны алкоголизмом, амплитуда P300 редуцирована [21].

Сравнительный анализ амплитуды условной негативной волны, представляющей собой связанный с событиями потенциал, у испытуемых обеих групп не выявил статистически значимых различий. Средние значения амплитуд ориентировочной УНВ и терминальной УНВ у испытуемых обеих групп показаны на рис. 8.

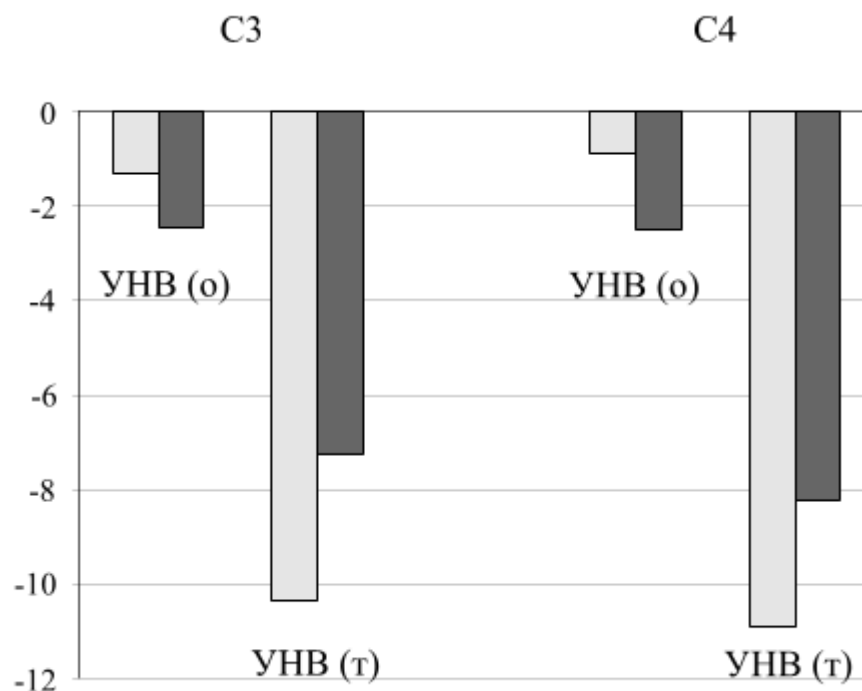


Рис. 8. Диаграммы средних значений амплитуды УНВ ориентировочной (УНВ (o)) и УНВ терминальной (УНВ (т)), зарегистрированных в центральных областях левого (С3) и правого (С4) полушарий у испытуемых контрольной (светлые столбики; n = 16) и основной (темные столбики; n = 16) групп. По вертикали – амплитуда, мкВ.

Обращает на себя внимание интересный факт: у детей основной группы в обеих центральных областях амплитуда ориентировочной УНВ больше, а амплитуда терминальной УНВ меньше, чем у сверстников контрольной группы. Ориентировочная УНВ представляет собой кортикальный компонент ориентировочной реакции, зависит от таких характеристик стимула, как его интенсивность и длительность, и возникает в ответ на предъявление предупреждающего сигнала. Терминальная УНВ представляет собой возрастающую

в предвосхищении императивного сигнала волну, которая начинает развиваться над прецентральной областью за 0,5–1,0 с до сигнала [22]. Считается [23], что терминальная УНВ связана с подготовкой к моторному или иному действию и активностью механизмов предстимульного антиципирующего внимания. Под антиципацией понимают предвосхищение, преднастройку, т. е. возникновение представления о результате того или иного процесса, которое появляется ранее реального достижения такого результата. Функциональное значение данного феномена состоит в облегчении и ускорении опознания цели. Контроль и управление процессами преднастройки осуществляются при участии префронтальной коры, которая является одной из основных структур, ответственных за произвольное внимание [13]. Таким образом, УНВ выступает в качестве одного из основных нейрофизиологических показателей, характеризующих уровень развития произвольного внимания и антиципации. Выявленная тенденция к меньшим значениям амплитуды терминальной части УНВ указывают на возможные нейрофизиологические механизмы менее эффективного выполнения заданий у детей основной группы: у воспитанников интерната может иметься тенденция к некоторому отставанию в развитии префронтальной коры. Однако такое отставание не носит фатального характера.

Так как большинство параметров ВП и ССП обследованных групп детей значимо не отличались, можно заключить, что в целом результаты настоящего исследования свидетельствуют о благоприятной картине развития вызванной ЭЭГ-активности у воспитанников интерната. Мы считаем, что в отличие от детей-сирот, воспитывающихся в детских домах Румынии, демонстрировавших значительные изменения паттерна ССП [9, 10], дети, обучающиеся в школе-интернате г. Симферополя, проживают и воспитываются в лучших условиях. Что касается выявленных немногочисленных особенностей потенциалов у воспитанников интерната, можно отметить следующее. Известно, что индивидуальные особенности паттерна ВП и ССП зависят от развития и состояния аминергических систем мозга. Так, в ряде работ [24, 25] было показано, что аминергические нейроны контролируют амплитуду и временные характеристики средне- и длиннотентных ВП. Многие авторы также указывают, что генерация медленных корковых ССП в значительной мере основывается на активации аминергических центров ствола мозга [26, 27]. Особенности функционирования аминергических систем являются генетически детерминированными, а также формируются под влиянием индивидуального прижизненного опыта, при этом подчеркивается особая его роль в раннем возрасте [28]. Таким образом, различия амплитудно-временных параметров ВП и ССП между мальчиками, воспитывающимися в интернате и семье, полученные в настоящем исследовании, могут быть связаны с особенностями функционирования аминергических нейронов головного мозга воспитанников интерната.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По большинству исследуемых параметров вызванных ЭЭГ-потенциалов, зарегистрированных в парадигме выбора go/no-go, между мальчиками 11–15 лет, воспитывающимися в школе-интернате, и их сверстниками, воспитывающимися в семьях, не выявлено статистически значимых различий. Значимые различия наблюдаются в параметрах потенциалов N1 и N2.
2. Величины латентного периода вызванного потенциала N1 и амплитуды вызванного потенциала N2 статистически значимо больше у воспитанников интерната, чем у испытуемых контрольной группы, что может указывать на то, что эти дети медленнее обрабатывают поступающую к ним информацию. Подтверждением того, что воспитанники интерната менее эффективно обрабатывают информацию, является и тот факт, что среднее время реакции у них значимо больше, чем у мальчиков контрольной группы.
3. Различия амплитудно-временных параметров вызванных ЭЭГ-потенциалов у мальчиков, воспитывающихся в интернате и семье, могут быть связаны с особенностями функционирования аминергических нейронов головного мозга воспитанников интерната.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ФГАОУ ВО «КФУ им. В.И. Вернадского» «Экспериментальная физиология и биофизика».

Список литературы

1. Zeanah C. H. Institutional rearing and psychiatric disorders in Romanian preschool children / C. H. Zeanah, H. L. Egger, A. T. Smyke, C. A. Nelson, N. A. Fox, P. J. Marshall, D. Guthrie // *Am. J. Psychiatry*. – 2009. – Vol. 166 (7). – P. 777–785.
2. Dobrova-Krol N. A. The importance of quality of care: effects of perinatal HIV infection and early institutional rearing on preschoolers' attachment and indiscriminate friendliness / Dobrova-Krol N. A., Bakermans-Kranenburg M. J., Van Ijzendoorn M. H., Juffer F. // *J Child Psychol Psychiatry*. – 2010. – Vol. 51. – P. 1368–1376.
3. Berens A. E. The science of early adversity: is there a role for large institutions in the care of vulnerable children? / Berens A. E., Nelson C. A. // *Lancet*. 2015 Jan 28. pii: S0140-6736(14)61131-4. doi: 10.1016/S0140-6736(14)61131-4.
4. Tarullo A. Atypical EEG power correlates with indiscriminately friendly behavior in internationally adopted children / Tarullo A., Garvin C., Gunnar R. // *Developmental Psychology*. – 2011. – Vol. 47, No 2. – P. 417.
5. Benasich A. A. Early cognitive and language skills are linked to resting frontal gamma power across the first three years / Benasich A. A., Gou Z., Choudhury N., Harris K. D. // *Behavioural Brain Research*. – 2008. – Vol. 195, № 2. – P. 215.
6. Hanson J. L. Behavioral problems after early life stress: contributions of the hippocampus and amygdala / Hanson J. L., Nacewicz B. M., Sutterer M. J. et al. // *Biological Psychiatry*. – 2014. – Vol. 77 (4). – P. 314–323.
7. Эйсмонт Е. В. Особенности паттерна ЭЭГ-активности воспитанников школы-интерната / Е. В. Эйсмонт, О. В. Притченко, В. Б. Павленко // *Нейрофизиология / Neurophysiology*. – 2014. – Т. 45, № 5 – С. 415–421.
8. Downes M. Event-related potential measures of executive functioning from preschool to adolescence / M. Downes, J. Bathelt, M. De Haan // *Dev. Med. Child. Neurol*. – 2017. – Vol. 59 (6) – P. 581–590.

9. McDermott J. M. Early adversity and neural correlates of executive function: implications for academic adjustment / J. M. McDermott, A. Westerlund, C. H. Zeanah, C. A. Nelson, N. A. Fox // *Dev. Cogn. Neurosci.* – 2012. – Vol. 2 (1). – P. 59–66.
10. Loman M. M. The effect of early deprivation on executive attention in middle childhood / M. M. Loman, A. E. Johnson, A. Westerlund, S. D. Pollak, C. A. Nelson, M. R. Gunnar // *J. Child. Psychol. Psychiatry.* – 2013. – Vol. 54 (1). – P. 37–45.
11. Луцок Н. В. Связь характеристик вызванных ЭЭГ-потенциалов, зарегистрированных в условиях парадигмы GO/NO-GO, с показателями внимания детей / Н. В. Луцок, Е. В. Эйсмонт, В. Б. Павленко // *Нейрофизиология / Neurophysiology* – 2005 – Т. 37, № 5/6 – С. 452–458.
12. Nagamoto H. X. Gating of auditory response in schizophrenics and normal controls. Effects of recording site and stimulation interval on the P50 wave / H. X. Nagamoto, L. Adler, M. Waldo // *Schizophr. Res.* – 1991 – Vol. 4, No. 1 – P. 35–40.
13. Наатанен Р. Внимание и функции мозга / Р. Наатанен – М.: МГУ, 1998 – 560 с.
14. Vogel E. K. The visual N1 component as an index of a discrimination process / E. K. Vogel, S. Luck // *Psychophysiology.* – 2000. – № 37. – P 190–203.
15. Satterfield J. H. Preferential neural processing of attended stimuli in attention deficit hyperactivity and normal boys / J. H. Satterfield, A. M. Schell, T. Nicholas // *Psychophysiology.* – 1994. – Vol. 31. №1. – P. 1–10.
16. Johnstone S. J. Age-related changes in child and adolescent event-related potential component morphology, amplitude and latency to standard and target stimuli in an auditory odd-ball task / S. J. Johnstone, R. J. Barry, J. W. Anderson, S. F. Coyle // *Int. J. Psychophysiol.* – 1996. – Vol. 24, No. 3. – P. 223–238.
17. Barry R. J. A review of electrophysiology in attention-deficit/hyperactivity disorder: II. Event-related potentials / R. J. Barry, S. J. Johnstone, A. R. Clarke // *Clin. Neurophysiol.* – 2003. – 114. – P. 184–198.
18. Johnstone S. J. Tomographic distribution and developmental time-course of event-related potentials in two subtypes of attention hyperactivity disorder / S. J. Johnstone, R. J. Barry, J. W. Anderson // *Int. J. Psychophysiol.* – 2001. – 42, No. 1. – P. 73–94.
19. Oades K. D. Frontal, temporal and lateralized brain function in children with attention-deficit hyperactivity disorder: a psychophysiological and neuropsychological viewpoint on development / K. D. Oades // *Behav. Brain Res.* – 1998 – 94, No. 1 – P. 83–95.
20. Павленко В. Б. Связь характеристик вызванных ЭЭГ-потенциалов с индивидуальными особенностями внимания у детей / В. Б. Павленко, Н. В. Луцок, М. В. Борисова // *Нейрофизиология / Neurophysiology* – 2004 – 36, № 4 – С. 313–321.
21. Polich J. P300 in clinical applications: meaning, method and measurement / J. Polich // *Am. J. EEG Technol.* – 1991 – 31, No. 3 – P. 201–231.
22. Кануников И. Е. Современные представления о психофизиологической значимости P300 / И. Е. Кануников, В. И. Ветошева // *Физиология человека* – 1988 – 14, № 2 – С. 314–323.
23. Суворов Н. Ф. Психофизиологические механизмы избирательного внимания / Н. Ф. Суворов, О. П. Таиров – Л.: Наука, 1985. – 287 с.
24. Ambrosini A. Reduced gating of middle-latency auditory evoked potentials (P50) in migraine patients: another indication of abnormal sensory processing? / A. Ambrosini, V. De Pasqua, J. Afra // *Neurosci. Lett.* – 2001 – 306, Nos. 1/2 – P. 132–134.
25. Hegerl U. Clinical application of event related potentials in psychopharmacotherapy / U. Hegerl, J. Gallinat, P. Mavrogiorgou // *Biol. Psychiatry* – 1997 – 42, № 11 – P. 213.
26. Hansenne M. Serotonergic-1a activity and contingent negative variation / M. Hansenne, W. Pitchot, E. Pinto // *Biol. Psychology* – 2000– 52, № 3 – P. 259–265.
27. Pineda J. A. Noradrenergic and cholinergic influences on the genesis of P3-like potentials / J. A. Pineda, D. Swick, S. L. Foote // *EEG and Clin. Neurophysiol.* – 1991– 42 – P. 165–172.
28. Benes F. M. Convergence and plasticity of monoaminergic systems in the medial prefrontal cortex during the postnatal period: implication for development of psychopathology / F. M. Benes, J. B Taylor, M. C. Cunningham // *Cerebral Cortex* – 2000 – 10, № 10 – P. 1014–1027.

PROPERTIES OF EVOKED AND EVENT-RELATED EEG POTENTIALS IN
INSTITUTIONALIZED CHILDREN

Eismont E. V., Pavlenko V. B.

V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation

E-mail: evgenija.eismont@mail.ru

The study engaged the 32 children aged 11–15 years split in two groups. The experimental group included the 16 children who permanently lived and studied at a boarding school in Simferopol. The control group consisted of the 16 children reared by their biological parents and studying at general education schools in Simferopol. The evoked and event-related EEG potentials were recorded in a double stimulus go/no-go paradigm (electroencephalograph EEG-16S, "Medicor"). There were measured such variables as the mean reaction time, the number of misses of important stimuli (the subject did not press the button when required), and also the number of erroneous clicks (the subject pressed the button in response to presentation of stimuli that did not require motor reaction). The most part of the parameters of the evoked EEG potentials did not differ significantly between the two groups. Significant differences were found only for the indices of the N1 latent period, N2 amplitude potential and mean reaction time, which were higher in the institutionalized children in comparison with the family-reared ones. These findings can be interpreted as an evidence of a slower cognitive processing speed characteristic for the institutionalized children.

Keywords: evoked potentials, event-related potentials, institutionalized children.

References

1. Zeanah C. H., Egger H. L., Smyke A. T., Nelson C. A., Fox N. A., Marshall P. J., Guthrie D. Institutional rearing and psychiatric disorders in Romanian preschool children, *Am. J. Psychiatry*, **166** (7), 777 (2009).
2. Dobrova-Krol N. A., Bakermans-Kranenburg M. J., Van Ijzendoorn M. H., Juffer F. The importance of quality of care: effects of perinatal HIV infection and early institutional rearing on preschoolers' attachment and indiscriminate friendliness, *J. Child Psychol. Psychiatry*, **51** (12), 1368 (2010).
3. Berens A. E., Nelson C. A. The science of early adversity: is there a role for large institutions in the care of vulnerable children?, *Lancet.*, **386** (9991), 388 (2015).
4. Tarullo A., Garvin C., Gunnar R. Atypical EEG power correlates with indiscriminately friendly behavior in internationally adopted children, *Developmental Psychology*, **47** (2), 417 (2011).
5. Benasich A. A., Gou Z., Choudhury N., Harris K. D. Early cognitive and language skills are linked to resting frontal gamma power across the first three years, *Behavioural Brain Research*, **195** (2), 215 (2008).
6. Hanson J. L., Nacewicz B. M., Sutterer M. J. Behavioral problems after early life stress: contributions of the hippocampus and amygdale, *Biological Psychiatry*, **77** (4), 314 (2014).
7. Эйсмонт Е. В., Пritchenco О. В., Павленко В. Б. Peculiarities of the Pattern of EEG Activity in Institutionalized Children, *Neurophysiology*, **46** (5), 415 (2014).
8. Downes M., Bathelt J., De Haan M. Event-related potential measures of executive functioning from preschool to adolescence, *Dev. Med. Child. Neurol.*, **59** (6), 581 (2017).
9. McDermott J. M., Westerlund A., Zeanah C. H., Nelson C. A., Fox N. A. Early adversity and neural correlates of executive function: implications for academic adjustment, *Dev. Cogn. Neurosci.*, **2** (1), 59 (2012).

10. Loman M. M., Johnson A. E., Westerlund A., Pollak S. D., Nelson C. A., Gunnar M. R. The effect of early deprivation on executive attention in middle childhood, *J. Child. Psychol. Psychiatry*, **54** (1), 37 (2013).
11. Lutsyuk N. V., Éismont E. V., Pavlenko V. B. Correlations between characteristics of evoked EEG potentials recorded in a go/no-go paradigm and indices of attention in children, *Neurophysiology*, **37** (5/6), 396 (2005).
12. Nagamoto H. X., Adler L., Waldo M. Gating of auditory response in schizophrenics and normal controls. Effects of recording site and stimulation interval on the P50 wave, *Schizophr. Res.*, **4** (1), 35 (1991).
13. Naatanen R. *Vnimanie i funktsii mozga*, 560 (M.: MGU, 1998).
14. Vogel E. K., Luck S. The visual N1 component as an index of a discrimination process, *Psychophysiology*, **37** (2), 190 (2000).
15. Satterfield J. H., Schell A. M., Nicholas T. Preferential neural processing of attended stimuli in attention deficit hyperactivity and normal boys, *Psychophysiology*, **31** (1), 1 (1994).
16. Johnstone S. J., Barry R. J., Anderson J. W., Coyle S. F. Age-related changes in child and adolescent event-related potential component morphology, amplitude and latency to standard and target stimuli in an auditory odd-ball task, *Int. J. Psychophysiol.*, **24** (3), 223 (1996).
17. Barry R. J., Johnstone S. J., Clarke A. R. A review of electrophysiology in attention-deficit/hyperactivity disorder: II. Event-related potentials, *Clin. Neurophysiol.*, **114** (2), 184 (2003).
18. Johnstone S. J., Barry R. J., Anderson J. W. Tomographic distribution and developmental time-course of event-related potentials in two subtypes of attention hyperactivity disorder, *Int. J. Psychophysiol.*, **42** (1), 73 (2001).
19. Oades K. D. Frontal, temporal and lateralized brain function in children with attention-deficit hyperactivity disorder: a psychophysiological and neuropsychological viewpoint on development, *Behav. Brain Res.*, **94** (1), 83 (1998).
20. Pavlenko V. B., Lutsyuk N. V., Borisova M. V. Correlation of the characteristics of evoked EEG potentials with individual peculiarities of attention in children, *Neurophysiology*, **36** (4), 276 (2004).
21. Polich J. P300 in clinical applications: meaning, method and measurement, *Am. J. EEG Technol.*, **31** (3), 201 (1991).
22. Kanunikov I. E., Vetosheva V. I. Sovremennye predstavleniia o psikhofiziologicheskoi znachimosti P300, *Fiziologiya cheloveka*, **14** (2), 314 (1988).
23. Suvorov N. F., Tairov O. P. *Psihofiziologicheskie mehanizmyi izbiratel'nogo vnimaniya*, 287 (L.: Nauka, 1985).
24. Ambrosini A., De Pasqua V., Afra J. Reduced gating of middle-latency auditory evoked potentials (P50) in migraine patients: another indication of abnormal sensory processing?, *Neurosci. Lett.*, **306** (1/2), 132 (2001).
25. Hegerl U., Gallinat J., Mavrogiorgou P. Clinical application of event related potentials in psychopharmacotherapy, *Biol. Psychiatry*, **42** (11), 213 (1997).
26. Hansenne M., Pitchot W., Pinto E. Serotonergic-1a activity and contingent negative variation, *Biol. Psychology*, **52** (3), 259 (2000).
27. Pineda J. A., Swick D., Foote S. L. Noradrenergic and cholinergic influences on the genesis of P3-like potentials, *EEG and Clin. Neurophysiol.*, **42**, 165 (1991).
28. Benes F. M., Taylor J. B., Cunningham M. C. Convergence and plasticity of monoaminergic systems in the medial prefrontal cortex during the postnatal period: implication for development of psychopathology, *Cerebral Cortex*, **10** (10), 1014 (2000).

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского
Биология. Химия. Том 3 (69). 2017. № 2. С. 64–77.

УДК 546.650 + 547.77 + 548.3 + 535.375

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С 3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ

Абхаирова С. В.

*Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Республики Крым «Крымский инженерно-педагогический университет», Симферополь, Россия
E-mail: sysana70@gmail.com*

Исследованы молекулярные комплексы лантанидов с 1-фенил-3-метил-4-формилпиразол-5-оном. Показано, что вытеснение из координационной сферы ОН-осцилляторов введением фенантролина или четырех хелатирующих лигандов в тетракис-комплексах значительно увеличивает интенсивность люминесценции катионов европия(III) и тербия(III), но практически не сказывается на интенсивности люминесценции других лантанидов.

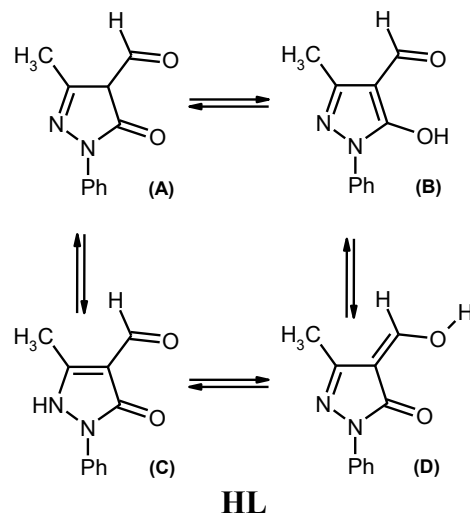
Ключевые слова: 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он, лантаниды, комплексы, люминесценция.

В координационной химии на протяжении последних лет поддерживается устойчивый интерес к комплексным соединениям лантанидов на основе 4-ацилпиразолонов и их производных. Особое внимание привлекают комплексы на основе 4-ацилпиразол-5-онов, которые можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания оптических светодиодов и ранней диагностики онкологических заболеваний [1–8]. Координационные соединения 4-ацилпиразолов и их производных представляют собой хорошо изученный класс веществ [6–21], однако некоторые лиганды данного класса остаются малоисследованными. К их числу относится 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он (HL). Недостаточная изученность комплексов на основе этого лиганда связана с его относительной труднодоступностью и способностью альдегидной группы к окислению и димеризации.

Нами проанализированы структурные особенности и спектральные свойства координационных соединений лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном в качестве основного лиганда и серией дополнительных лигандов разной природы (вода, метанол, этанол и 1,10-фенантролин) [22–31].

1. Молекулярные координационные соединения лантанидов с 4-ацилпиразолонами

Известно, что 4-ацилпиразолоны образуют координационные соединения как в молекулярной, так и в анионной формах [10–19].



Исследуемые комплексы (**1–10**) синтезированы обменной реакцией натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она (HL) с хлоридами или нитратами лантанидов при соотношении реагентов 3:1. Состав комплексов отвечает формуле $\text{LnL}_3 \cdot n\text{Solv}$ ($\text{Solv} = \text{H}_2\text{O}, \text{EtOH}$) [22–24].

Образование комплексов подтверждает исчезновение в ИК-спектрах полос с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям альдегидной группы различных молекулярных форм 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. При этом заметно усиливается интенсивность поглощения полосы с максимумом около 1635 см^{-1} , обусловленной валентными колебаниями двойной связи углерод-азот. Кроме этого, появляется новая интенсивная полоса с максимумом поглощения в области $1324\text{--}1348 \text{ см}^{-1}$, отсутствующая в спектре свободного пиразолона. По-видимому, именно эти две полосы отвечают валентным колебаниям экзо- и эндоциклической карбонильной группы в депротонированной енольной форме исследуемого лиганда.

По данным рентгеноструктурного анализа, 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он координирован в депротонированной енольной форме и связан с катионом лантанида через атомы кислорода, образуя шестичленный хелатный цикл, характерный для β -дикетонатов. Комплекс состава $[\text{La}_2(\mu\text{-L})_3(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 2\text{MeOH}$ имеет биядерное строение (рис. 1). При этом, несмотря на распространённость среди лантанидов биядерных комплексов, в которых катионы металла связаны тремя кислородными мостиками, для 4-ацилпиразолонатов подобная димерная структура описана впервые. По данным рентгенофазового анализа

поликристаллических образцов, комплексы церия, празеодима и неодима изоструктурны комплексу лантана. Уменьшение радиуса центрального иона при переходе от катиона лантана к катиону самария(III) делает димерную структуру напряженной, по этой причине в комплексах данного и последующих лантанидов реализуется обычная для пиразолонатов мономерная структура с тремя или четырьмя хелатирующими лигандами [22].

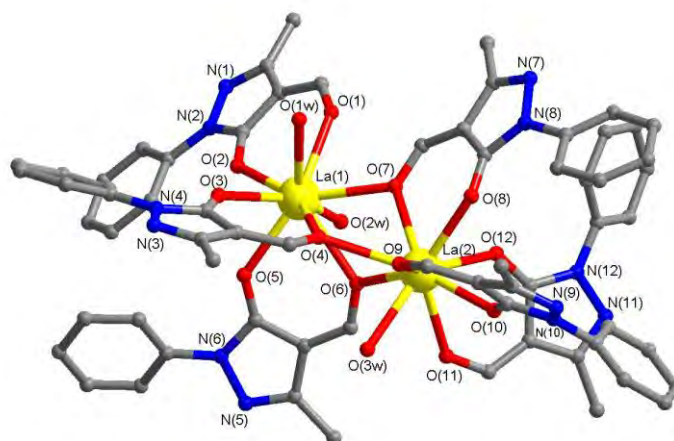


Рис. 1. Молекулярное строение комплекса $[La_2(\mu-L)_3(L)_3(H_2O)_3] \cdot 2MeOH$.

Спектры люминесценции исследуемых комплексов содержат типичные для трехвалентных ионов лантанидов наборы полос излучения. Слабое взаимодействие 4f-орбиталей ионов лантанидов с лигандным окружением обуславливает характерные для каждого иона лантанида узкие полосы в спектрах люминесценции, вызванные переходами внутри f-оболочки. Значения интенсивности люминесценции в максимумах наиболее интенсивных полос ожидаемы для пар элементов Tb–Dy и Nd–Yb, а именно, $I_{\text{люм}}(\text{Tb}) > I_{\text{люм}}(\text{Dy})$ и $I_{\text{люм}}(\text{Yb}) > I_{\text{люм}}(\text{Nd})$. Неожиданной оказалась более интенсивная люминесценция комплекса Sm(III) по сравнению с комплексом Eu(III) (рис. 2). Обычно в комплексах самария наблюдается безызлучательное рассеивание энергии возбуждения на высоко расположенные подуровни основного состояния, вследствие этого комплексы европия(III) имеют значительно более высокую интенсивность излучения по сравнению с аналогичными комплексами самария(III).

В исследуемых комплексах светимость комплексов европия сильно снижена ввиду критически большой величины энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида и, составляя 3450 см^{-1} , находится на верхней границе оптимального для β-дикетонатов европия диапазона $2500\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ (правило Латва) [19]. Для самария величина зазора составляет 2780 см^{-1} и попадает внутрь оптимального диапазона. Следует отметить, что ранее аналогичная картина уже наблюдалась в случае комплексов с 1-фенил-3-метил-4-

ацилпиразол-5-онами. Квантовый выход для комплекса Sm(III) в данном случае оказался в 6 раз выше, чем для комплекса Eu(III) [20].

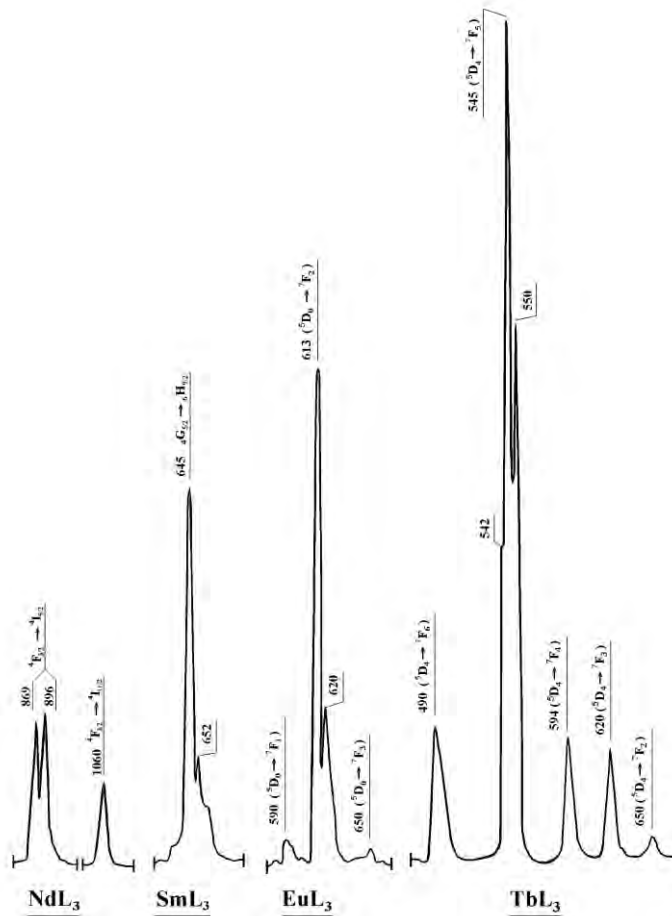


Рис. 2. Спектры люминесценции поликристаллических образцов комплексов неодима (соединение **4**), самария (соединение **5**), европия (соединение **6**) и тербия (соединение **8**).

2. Смешаннолигандные комплексы лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном и 1,10-фенантролином

Известно, что β -дикетонаты лантанидов склонны к координации азотсодержащих оснований Льюиса [8, 9]. Характерной оказалась эта особенность и для 4-формилпиразолонатов. Взаимодействие комплексов $\text{LnL}_3 \cdot n\text{Solv}$ с 1,10-фенантролином приводит к образованию аддуктов состава $[\text{LnL}_3 \cdot \text{Phen}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [26, 27]. Состав комплексов (**11-17**) подтвержден данными элементного и

термогравиметрического анализа. Сравнение ИК-спектров фенантролиновых комплексов **11–17** указывает на их однотипность.

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов полученного разнолигандного комплекса тербия $TbL_3 \cdot Phen$ показал, что катион тербия связан с депротонированными остатками 4-формилпиразол-5-она за счет координации с атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы и двумя молекулами фенантролина (рис. 3). Координационный полиэдр соответствует искаженной квадратной антипризме. Хелатные циклы, образованные с участием : участии ну.

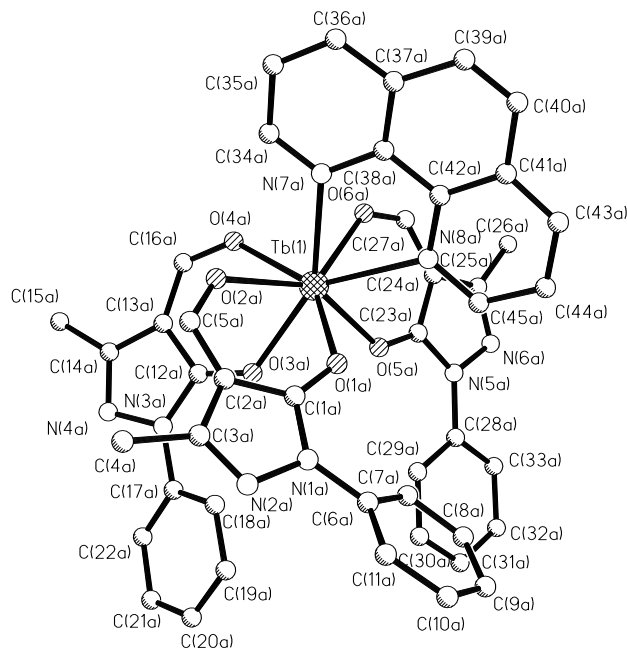


Рис. 3. Общий вид комплексной молекулы и нумерация атомов в $TbL_3 \cdot Phen$ (соединение **15a**).

Исследование спектров люминесценции смешанолигандных комплексов показало, что использование фенантролина в качестве дополнительной фотоантенны позволяет селективно увеличить интенсивность люминесценции комплексов тербия и европия по сравнению с трис-хелатами в 17 и 15 раз соответственно. В случае сопутствующих им элементов – $Dy(III)$ и $Sm(III)$ – возрастание люминесценции меньше, как и следовало ожидать по аналогии с изученными ранее соединениями (табл. 1). По-видимому, в синтезированных комплексах реализуется эффективный перенос энергии возбуждения от пиразолонат-аниона на молекулу фенантролина, триплетный уровень которого

(20650 см⁻¹) расположен ниже экспериментально найденных значений синглетного (E(S₁) = 24150 см⁻¹) и триплетного (E(T₁) = 20700 см⁻¹) уровней основного лиганда.

Таблица 1.
Интенсивность люминесценции разнолигандных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном

Комплекс (№)	$\lambda_{\text{макс.}}$, нм	I _{люм.} , отн. ед.
NdL ₃ ·4H ₂ O (4)	869, 896,	1
NdL ₃ ·Phen·H ₂ O (11)	1060	7
SmL ₃ ·2H ₂ O (5)	645	35
SmL ₃ ·Phen·2H ₂ O (12)		70
EuL ₃ ·2H ₂ O (6)	613	7
EuL ₃ ·Phen·2H ₂ O (13)		107
TbL ₃ ·2H ₂ O (8)	546	14
TbL ₃ ·Phen·2H ₂ O (15)		238
DyL ₃ ·2H ₂ O (9)	577	5
DyL ₃ ·Phen·2H ₂ O (16)		16
YbL ₃ ·Phen (10)	980, 1005	21
YbL ₃ ·Phen (17)		52

3. Анионные координационные соединения лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-оном

Проведение реакции натриевой соли 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она с солями лантанидов в соотношении 4 : 1 позволяет получить анионные комплексы состава Na[LnL₄]·4H₂O (**18-21**). Добавление в реакционную смесь иодида тетрабутиламмония позволяет выделить комплексы состава [NBu₄][LnL₄]·2H₂O (**22-25**). Взаимодействие солей Ln³⁺ с лигандом и щелочью в молярном соотношении 1:4:3 приводит к образованию анионных тетраakis-комплексов [H₃O][LnL₄]·nH₂O (**26-29**) [28–31].

Согласно рентгеноструктурным данным, координационные полиэдры лантанидов в комплексах [Na(H₂O)₂][EuL₄]·H₂O, [NBu₄][EuL₄], [NBu₄][TbL₄] имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы и построены атомами кислорода четырех депротонированных остатков енольной формы 4-формил-5-пиразолона. Хелатные циклы практически плоские. Длины связей лантанид-кислород депротонированной гидроксильной группы (2,353 – 2,372 Å) несколько короче связей лантанид-кислород карбоксильной группы (2,414 – 2,467 Å), что может свидетельствовать о преимущественной делокализации электронной плотности на атомах кислорода депротонированных гидроксильных групп. В комплексе [Na(H₂O)₂][EuL₄]·H₂O катионы натрия связаны с двумя атомами азота пиразольных гетероциклов, объединяя дискретные комплексные анионы в два взаимопроникающих трехмерных каркаса (рис. 4).

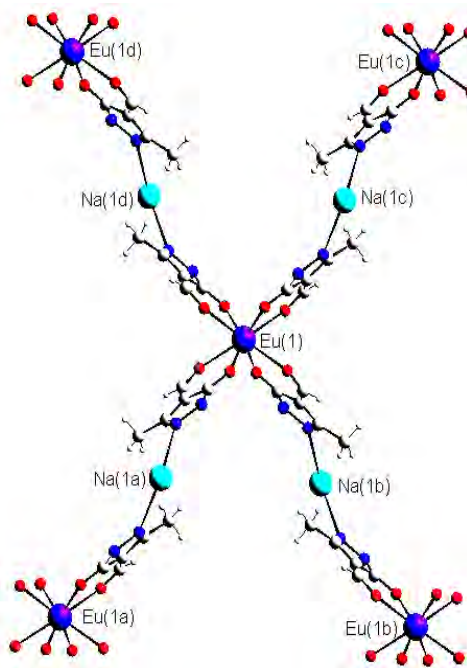


Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры координационного соединения $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{EuL}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (комплекс **20a**). Разупорядоченные фенильные радикалы и молекулы воды не показаны.

Образование комплексов подтверждает исчезновение в ИК-спектрах полос с максимумами поглощения в области 1690 и 1668 см^{-1} , отвечающих валентным колебаниям альдегидной группы различных молекулярных форм 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-она. Максимумы полос поглощения валентных колебаний экзоциклической и эндоциклической СО-группы комплексов лежат в интервалах $1633\text{-}1635 \text{ см}^{-1}$ и $1364\text{-}1367 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Валентные колебания молекул воды проявляются в виде широкой полосы с максимумами поглощения при $3340\text{-}3310$ и $3250\text{-}3240 \text{ см}^{-1}$, отвечающих асимметричным и симметричным валентным колебаниям ОН-связей.

В ходе исследования структурно и спектрально охарактеризованы два представителя довольно редкого класса координационных соединений - тетраакис(4-ацилпиразолон-5-ат) лантанидатных кислот $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{LnL}_4]^-$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Tb}$). Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что координационные полиэдры катионов $[\text{H}_3\text{O}]^+$ $[\text{SmL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $[\text{H}_3\text{O}]^+$ $[\text{EuL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют геометрию слегка искаженной квадратной антипризмы, центральный атом которой связан с четырьмя депротонированными остатками лиганда, хелатирующими центральный атом атомами кислорода карбонильной и депротонированной гидроксильной группы (рис. 5).

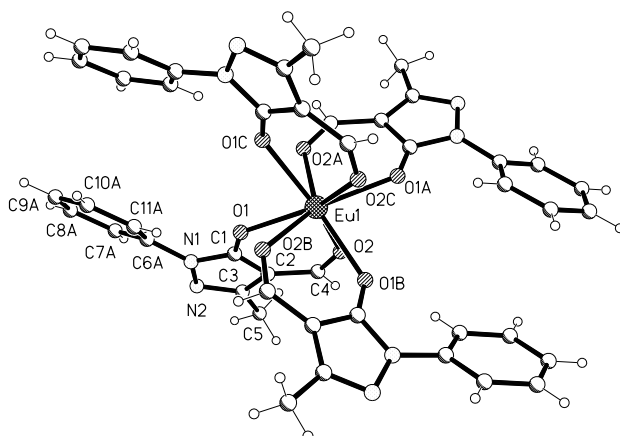


Рис. 5. Молекулярная структура комплекса $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{EuL}_4]^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ (соединение **28**).

Как уже отмечалось, интересной особенностью исследованной серии координационных соединений является необычное соотношение интенсивности люминесценции изоструктурных комплексов самария(III) и европия(III): интенсивность люминесценции комплексов самария в 10–50 раз больше (табл. 2).

Таблица 2.

Характеристика люминесценции анионных комплексов лантанидов с 3-метил-1-фенил-4-формил-5-пиразолоном

Комплекс	f-f переходы	λ_{max} , нм	$I_{\text{люм.}}$, отн. ед.	Квантовый выход люминесценции, %
$[\text{H}_3\text{O}][\text{NdL}_4]$ (26)	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$	872 896	7,6 7,6	–
	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$	1060	6,8	
$[\text{H}_3\text{O}][\text{SmL}_4]$ (27)	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	560	340	0,75
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	605	960	
	$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	1500	
$[\text{H}_3\text{O}][\text{EuL}_4]$ (28)	$^5D_0 \rightarrow ^6H_{9/2}$	645	365	0,08
$[\text{H}_3\text{O}][\text{TbL}_4]$ (29)	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	488	6500	27,9
	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	546	21200	

Причина наблюдаемой аномалии, по-видимому, кроется в различной величине энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем лантанида [19]. Для катиона тербия этот зазор минимален, что обуславливает эффективный перенос энергии возбуждения на катион металла с последующим излучением. Собственная люминесценция лиганда в данном случае практически не наблюдается (рис. 6). При переходе к комплексу самария фосфоресценция лиганда становится более выраженной, а интенсивность люминесценции лантанида заметно уменьшается. Для комплексов европия и неодима четко регистрируется фосфоресценция лиганда и очень слабо проявляется люминесценция центрального иона.

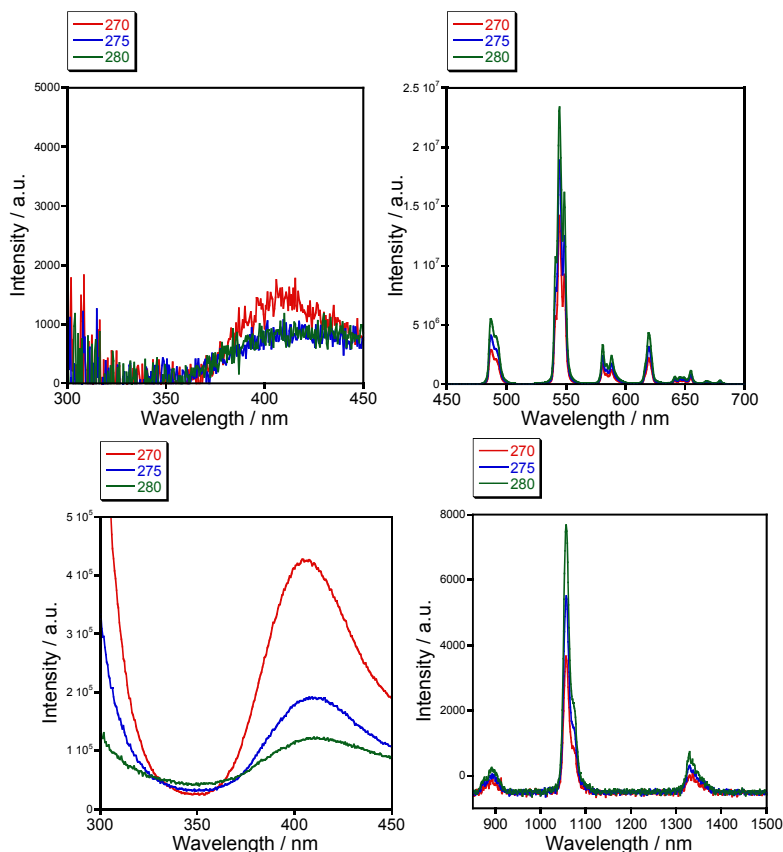


Рис. 6. Спектры люминесценции комплексов тербия (соединение **29**) (вверху) и комплекса самария (комплекс **27**) (внизу) при разных длинах волн возбуждения.

Результаты проведенного исследования показывают, что 3-метил-1-фенил-4-формилпиразол-5-он является уникальным лигандом, позволяющим инициировать интенсивную люминесценцию катионов тербия(III) и самария(III) на фоне слабой

люминесценции остальных лантанидов, что позволяет рекомендовать эти комплексы в качестве излучающего материала при конструировании новых электролюминесцентных устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что 3-метил-4-формил-1-фенилпиразол-5-он координируется катионами лантанида в депротонированной енольной форме, образуя устойчивые шестичленные металлоциклы с делокализованными двойными связями.

Показано, что вытеснение молекул растворителя из координационной сферы 1,10-фенантролином, выполняющим роль дополнительной фотоантенны, позволяет увеличить интенсивность фотолюминесценции комплексов европия и тербия в 15 и 17 раз соответственно, а образование анионных тетраакис-комплексов $[\text{LnL}_4]^-$ увеличивает интенсивность люминесценции комплексов тербия(III) в 430 раз.

Структурно и спектрально охарактеризованы устойчивые тетраакис-(4-формилпиразолон-5-ато) лантанидатные кислоты – $[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{LnL}_4]^-$ (Ln = Nd, Eu, Sm, Tb).

Список литературы

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials / K. Binnemans // *Chemical Reviews*. – 2009. – Vol. 109. – P. 4283–4359.
2. Кузьмина Н. П. Фото- и электролюминесценция координационных соединений РЗЭ(III) / Н. П. Кузьмина, С. В. Елисеева // *Журн. неорган. химии*. – 2006. – Т. 51, № 1. – С. 80–96.
3. Eliseeva S. V. Lanthanide luminescence for functional materials and biosciences / S. V. Eliseeva and J.-C. G. Bunzli // *Chem. Soc. Rev.* – 2010. – Vol. 39. – P. 189–227.
4. Crosby G. A. Spectroscopic studies of rare earth chelates / G. A. Crosby, R. E. Whan, I. I. Freeman // *J. Chemical Physics*. – 1962. – Vol. 66. – P. 2493–2505.
5. 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. 1193–1216.
6. Bhaumic M. L. Time-resolved spectroscopy of europium chelates / M. L. Bhaumic, L. I. Nugent // *J. Chem. Phys.* – 1965. – Vol. 43. – P. 1680–1688.
7. Whan R. E. Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetone and dibenzoylmethane chelates / R. E. Whan, G. A. Crosby // *Journal of Molecular Spectroscopy*. – 1962. – Vol. 8. – P. 315–327.
8. Amarasecara A. M. Structural, tautomerism of 4-acylpyrazolone Schiff bases and crystal structure of 5-methyl-2-fenyl-4-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethylidene}-2,4-dihydro-pyrazol-3-one / A. M. Amarasecara, O. S. Owereh, K. L. Lyssenko [et al.] // *Journal of Structural Chemistry*. – 2009. – Vol. 50. – P. 1159–1165.
9. Katritzky A. R. The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings: 1-Substituted 3-hydroxypyrazoles / A. R. Katritzky, F. W. Maine // *Tetrahedron*. – 1964. – Vol. 20(2). – P. 315–322.
10. Katritzky A. R. Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds / A. R. Katritzky, M. Karelson, P. A. Harris // *Heterocycles*. – 1991. – Vol. 32. – P. 329–369.
11. Kuznetsov M. L. Ab initio study of structure, protonation and complex formation of novel pyrazolone-5 derivatives / M. L. Kuznetsov, A. I. Dement'ev, V. V. Zhornik // *Journal of Molecular Structure: Theochem*. – 2001. – Vol. 571. – P. 45–57.
12. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates / K. Binnemans, J.-C. G. Bunzli, V. K. Pecharsky // in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Ed. by K. A. Gschneidner – Elsevier. – 2005. – Vol. 35. – P. 107–272.
13. Chmutova G. A. Derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazol-2-in-5-thione and their oxygen analogues in the crystalline phase and their tautomeric transformations in solutions and in the gas phase /

- G. A. Chmutova, O. N. Kataeva, H. Ahlbrecht [et al.] // *Journal of Molecular Structure*. – 2001. – Vol. 570. – P. 215–223.
14. Pettinari C. 1,6- β -Diketones and Related Ligands / C. Pettinari, F. Marchetti and A. Drozdov // *Comprehensive Coordination Chemistry II*. – 2003. – Vol. 1. – P. 97–115.
 15. Uzoukwu A. B. The synthesis and crystal structures of 1-phenyl-3-methyl-4-butanolpyrazol-5-one and of two pyrazolonato complexes of iron / A. B. Uzoukwu, S. S. Al-Juaid, P. B. Hitchcock [et al.] // *Polyhedron*. – 1993. – Vol. 12. – P. 2719–2724.
 16. Cingolani A. First Structurally Characterized Silver(I) Derivatives with Nonfluorinated β -Diketones / A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chem.* – 2002 – Vol. 41(5). – P. 1151–1161.
 17. Marchetti F. Influence of sterically demandig groups on the structure and stability in the solid and solution state of (acylpyrazolonate)bis(phosphine)copper(I) derivatives / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari [et al.] // *Inorg. Chim. Acta* – 2000 – Vol. 299. – P. 65–79.
 18. Uzoukwu A. B. Pyrazolonato complexes of lead. Crystal structures of bis(1-phenyl-3-methyl-4-acetyl pyrazolonato)lead(II) and bis(1-phenyl-3-methyl-4-butanolpyrazolonato)lead(II) / A. B. Uzoukwu, P. U. Adiukwu, S. S. Al-Juaid [et al.] // *Inorganic Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 250. – P. 173–176.
 19. Latva M. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield / M. Latva, H. Takalo, V. M. Mikkala [et al.] // *J. Luminescence* – 1997. – Vol. 75. – P. 149–169.
 20. Pettinari C. Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones / C. Pettinari, F. Marchetti, P. Riccardo [et al.] // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 2002. – № 7. – P. 1409–1415.
 21. Marchetti F. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications / F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari // *Coord. Chem. Rev.* – 2005. – Vol. 249. – P. 2909–2945.
 22. Шульгин В. Ф. Молекулярное строение и кристаллическая структура биядерного комплекса лантана с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. – 2009. – Т. 22 (61), № 4. – С. 332–337.
 23. The lanthanide complexes with 4-formylpyrazolone-5 / S. B. Meshkova, Z. M. Topylova, V. F. Shul'gin, S. V. Abchairova [et al.] // *First International Conference on Luminescence of Lanthanides. Program and Abstracts Book*. 5–9 Sept. 2010, Odessa, Ukraine. – P. 92.
 24. Шульгин В. Ф. Координационные соединения лантанидов с 4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, С. В. Абхаирова // *XVIII Украинская конференция по неорганической химии. Тезисы докладов*. – Харьков, 2011. – С.14.
 25. Шульгин В. Ф. Анионные комплексы лантанидов с 4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, О. В. Конник, С. В. Абхаирова // *International Conferense "Applied Physico-inorganic chemistry"*. – Sevastopol, 2011. – P.128.
 26. Шульгин В. Ф. Кристаллическая структура анионных комплексов европия и тербия с 3-метил-1-фенил-4-формилпиразолоном-5 / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского. Серия «Биология, химия»*. – 2011. – Т. 24 (63), № 2. – С. 402–407.
 27. Шульгин В. Ф. Синтез, строение и люминесцентных свойства координационных соединений лантанидов с 5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-формилпиразолом / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Журнал неорганической химии* – 2012. – Т. 57, № 3. – С. 476–483.
 28. Shul'gin V. F. The lanthanide anionic complexes with 3-methyl- 1-phenyl- 4-formylpirazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 2013. – Vol. 402. – P. 33–38.
 29. Шульгин В. Ф. Анионные комплексы лантанидов с 3-метил-4-формил-1-фенил-5-пиразолоном / В. Ф. Шульгин, С. В. Абхаирова, О. В. Конник [и др.] // *Журнал неорганической химии* – 2013. – Т. 58, № 6. – С. 769–774.
 30. Shul'gin V. F. Anionic Lanthanides Complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one as a new luminescent materials / V. F. Shul'gin, O. V. Konnik, S. V. Abchairova [et al.] // *Functional materials – 2013: Abstracts of International Conference "Functional Materials" ICFM'2013, Partenit, Ukraine, 29.09. –05.10. 2013*. – P. 363.

31. Shul'gin V. F. Heteroleptic Complexes of Lanthanides with 4-Formyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazol-5-one and 1,10-Phenanthroline/ O. V. Konnik, V. F. Shul'gin, S. V. Abkhairova, S. B. Meshkova, E. B. Rusanov, V. V. Minin // Russian Journal of Coordination Chemistry – 2014. – Vol. 40. – P. 28–33.

COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANIDE WITH 3-METHYL-1-PHENYL-4-FORMYLPYRAZOLE-5-ONE

Abkhairova S. V.

*State Budget Educational Institution of Higher Education of the Republic of Crimea
Crimean Engineering and Pedagogical University, Simferopol, Russian Federation
E-mail: sysana70@gmail.com*

The article is devoted to the synthesis and study of the structure and luminescence properties of coordination compounds of lanthanide with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one. It has been established that the ligand belonging to aldehydoketones, when complexed, exhibits the basic properties inherent in β -diketones and 4-acylpyrazolones, introducing new features in the coordination-chemical behavior of ligands of this class. Neutral and multiligand complexes of lanthanides with phenanthroline, as well as anionic tetrakis complexes, were investigated. The composition and structure of the complexes are determined from the data of elemental and thermogravimetric analysis, IR and luminescence spectroscopy, thermogravimetry, X-ray phase and X-ray diffraction analysis.

As a result of undertaken studies it was established that 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one forms stable coordination compounds with lanthanides in deprotonated enol form. Relieving of steric strains in coordination polyhedron due to small size of hydrogen atom of formyl group allows for realization in coordination compounds of 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one with cations of lanthanum(III), cerium(III), praezodimium(III) and neodimium(III) of rare for this class dimeric structure with bridging pyrazolone anions. It is shown that the formation of binuclear complexes in which metal cations are bound by three oxygen bridges is rather characteristic for lanthanides. However, only one binuclear structure with three oxygen bridges is registered for lanthanide β -diketonates.

The study of complexes' luminescence spectrum showed that displacement of OH-oscillators from coordination sphere by means of appending of phenantroline in complexes and of four chelated ligands in tetrakis-complexes significantly increases the intensity of luminescence of cations of europium(III) and terbium(III), but almost not affects the intensity of luminescence of other lanthanides.

A feature of the tris complexes is the coordination unsaturation of the lanthanide cation, which is compensated for by the addition of solvent molecules (water, methanol, ethanol). When attempts are made to excite ion luminescence in complexes with low-molecular-weight additional ligands, a considerable part of the excitation energy is transferred to vibrational levels of OH bonds, which effectively extinguishes the radiation processes. Anomalously high intensity of luminescence was detected for molecular and

anionic complexes of samarium (III) with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one compared to similar complexes of europium (III). The singularity of the samarium (III) complexes is the transfer of energy from the resonant level to the highly located sublevels of the ground state. This process is realized due to nonradiative transitions and leads to dissipation of excitation energy and a decrease in the quantum yield of luminescence. As for the europium (III) cation this process is suppressed due to the absence of high-lying sublevels of the ground state, the luminescence intensity of its complexes is 1-2 orders of magnitude higher than the luminescence intensity of similar samarium (III) complexes.

Among the ways of practical application of the complexes studied the most promising is their use as materials for the creation of highly efficient electroluminescent devices.

Keywords: 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one, lanthanide, complexes, luminescence.

References

1. Binnemans K. Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials, *Chemical Reviews*, **109**, 4238 (2009).
2. Kuz'mina N. P., Eliseeva S. V., Photo and Electroluminescence of Lanthanide(III) Complexes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, **51**, 73 (2006).
3. Eliseeva S. V. and Bunzli J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 189 (2010).
4. Crosby G. A., Whan R. E., Freeman I. I. Spectroscopic studies of rare earth chelates, *J. Chemical Physics*, **66**, 2493 (1962).
5. Katkova M. A., Vitukhnovskii A. G., Bochkarev M. N., Coordination compounds of rare-earth metals with organic ligands for electroluminescent diodes, *Russ Chem Rev.*, **74**, 1089 (2005).
6. Bhaumic M. L., Nugent L. I., Time-resolved spectroscopy of europium chelates, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1680 (1965).
7. Whan R. E., Crosby G. A., Luminescence studies of rare earth complexes: benzoylacetate and dibenzoylmethanate chelates, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **8**, 315 (1962).
8. Amarasecara A. M., Owereh O. S., Lyssenko K. L. [et al.] Structural, tautomerism of 4-acylpyrazolone Schiff bases and crystal structure of 5-methyl-2-fenyl-4-{1-[(pyridin-2-ylmethyl)-amino]-ethylidene}-2,4-dihydro-pyrazol-3-one, *Journal of Structural Chemistry*, **50**, 1159 (2009).
9. Katritzky A. R., Maine F. W. The tautomerism of heteroaromatic compounds with five-membered rings: 1-Substituted 3-hydroxypyrazoles, *Tetrahedron*, **20**, 315 (1964).
10. Katritzky A. R., Karelson M., Harri P. A. Prototropic Tautomerism of Heteroaromatic Compounds, *Heterocycles*, **32**, 329 (1991).
11. Kuznetsov M. L., Dement'ev A. I., Zhornik V. V., Ab initio study of structure, protonation and complex formation of novel pyrazolone-5 derivatives, *Theochem.*, **571**, 45 (2001).
12. Binnemans K., Bunzli J.-C. G., Pecharsky V. K., Rare-earth beta-diketonanes, *Elsevier*, **35**, 107 (2005).
13. Chmutova G. A., Kataeva O. N., Ahlbrecht H. [et al.] Derivatives of 1-phenyl-3-methylpyrazol-2-in-5-thione and their oxygen analogues in the crystalline phase and their tautomeric transformations in solutions and in the gas phase, *Journal of Molecular Structure*, **570**, 215 (2001).
14. Pettinari C., Marchetti F., Drozdov A., 1,6- β -Diketones and Related Ligands, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, **1**, 97 (2003).
15. Uzoukwu A. B., Al-Juaid S. S., Hitchcock P. B. [et al.] The synthesis and crystal structures of 1-phenyl-3-methyl-4-butanolypyrazol-5-one and of two pyrazolonato complexes of iron, *Polyhedron*, **12**, 2719 (1993).
16. Cingolani A., Marchetti A., Pettinari C. [et al.] First Structurally Characterized Silver(I) Derivatives with Nonfluorinated β -Diketones, *Inorg. Chem.*, **41**, 1151 (2002).
17. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R., [et al.] Influence of sterically demandig groups on the structure and stability in the solid and solution state of (acylpyrazolonate)bis(phosphine)copper(I) derivatives, *Inorg. Chim. Acta*, **299**, 65 (2000).

18. Uzoukwu A. B., Adiukwu P. U., Al-Juaid S. S., [et al.] Pyrazolonato complexes of lead. Crystal structures of bis(1-phenyl-3-methyl-4-acetyl pyrazolonato)lead(II) and bis(1-phenyl-3-methyl-4-butanoylpyrazolonato)lead(II), *Inorganic Chimica Acta*, **250**, 173 (1996).
19. Latva M., Takalo H., Mikkala V. M. [et al.] Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Luminescence*, **75**, 149 (1997).
20. Marchetti F., Pettinari C., Riccardo P. [et al.] Synthesis, structure and luminescence properties of new rare earth metal complexes with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **7**, 1409 (2002).
21. Marchetti F., Pettinari C., Pettinari R. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2909 (2005).
22. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V., Kiskin V. F., Eremenko I. L., Molecular and crystal structure of the binuclear lanthanum complex with 5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole, *Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University*, **22**, 332 (2009).
23. Meshkova S. B., Topylova Z. M., Shul'gin V. F., Abkhairova S. V. [et al.] The lanthanide complexes with 4-formylpyrazolone-5, *First International Conference on Luminescence of Lanthanides*, Book of Abstracts, 92 (Odessa, 5-9 Sept. 2010).
24. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. Coordination compounds of lanthanides with 4-formylpyrazole-5, *XVIII Ukrainian Conference on Inorganic Chemistry*, Book of Abstracts, Book of Abstracts, 14 (Kharkov, 2011).
25. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. Anionic complexes of lanthanides with 4-formylpyrazolone-5, *International Conference "Applied Physico-inorganic chemistry"*, Book of Abstracts, 128 (Sevastopol, 2011).
26. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V. [et al.] The crystal structure of anionic complexes of europium and terbium with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazolone-5, *Scientific Notes of Taurida V. Vernadsky National University*, **24**, 402 (2011).
27. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V. [et al.] Synthesis, structure and luminescence of lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpyrazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **57**, 476 (2012).
28. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. [et al.] The lanthanide anionic complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazol-5-one and hydroxonium cation as a counter ion, *Inorg. Chim. Acta*, **402**, 33 (2013).
29. Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Konnic O. V. [et al.], Anionic lanthanide complexes with 3-methyl-4-formyl-1-phenylpyrazol-5-on, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **58**, 769 (2013).
30. Shul'gin V. F., Konnic O. V., Abkhairova S. V. [et al.] Anionic Lanthanides Complexes with 3-methyl-1-phenyl-4-formylpyrazole-5-one as a new luminescent materials, *Functional materials, 2013: Abstracts of International Conference "Functional Materials" ICFM'2013*, 363. (Partenit, Ukraine, 29.09.–05.10. 2013).
31. Konnic O. V., Shul'gin V. F., Abkhairova S. V., Meshkova S. B., Rusanov E. B., Minin V. V. Heteroleptic Complexes of Lanthanides with 4-Formyl-3-Methyl-1-Phenylpyrazol-5-one and 1,10-Phenanthroline, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, **40**, 28 (2014).

УДК 663.222/.253.34:543.544.4(470.75)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ВИНМАТЕРИАЛА ИЗ НОВЫХ КРАСНЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА В УСЛОВИЯХ КРЫМА

Аристова Н. И.¹, Черноусова И. В.¹, Панов Д. А.², Зайцев Г. П.¹, Гришин Ю. В.¹

¹ФГБУН «ВНИИВиВ «Магарач» РАН», Ялта, Республика Крым, Россия,

²Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

E-mail: akademik_n@mail.ru

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определен качественный и количественный состав различных групп фенольных соединений в виноматериалах, полученных из красных новых сортов винограда, выращенных в условиях Крыма.

Ключевые слова: высокоэффективная жидкостная хроматография, биологически активные вещества, антоцианы, фенолокислоты, процианидины, флавонолы.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что лечебные и гигиенические свойства виноградной ягоды, которые высоко ценились с давних времен и использовались в практике народной медицины. Несмотря на широкое признание биологически активных свойств винограда качественный и количественный состав фенольных соединений до сих пор изучен недостаточно [1–6]. Увеличению производства и потребления красных вин способствует информация о «французском парадоксе», заключающаяся в лечебном воздействии вина на здоровье человека за счет особенностей полифенольного комплекса в красных столовых винах [7]. В связи с этим в настоящее время отмечен большой спрос на высококачественную биологически ценную продукцию с уникальными вкусоароматическими и энотерпевтическими свойствами [8, 9]. Однако посадки некоторых ранее распространенных и известных красных сортов винограда, в частности в Крыму, ограничены, что обуславливает изучение и обоснование культивирование других новых сортов с целью расширения ассортимента продукции из винограда, обогащенной биологически активными веществами.

Целью работы являлось исследование качественного и количественного состава различных групп фенольных соединений виноматериалов из новых красных сортов винограда, выращенных в условиях виноградарства Крыма.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалом исследований являлись столовые виноматериалы, полученные в условиях микровиноделия из технических новых красных сортов винограда Республики Крым: «Красень», «Ассоль», «Бастардо Магарачский», «Антее Магарачский», «Рубиновый Магарача». В качестве контрольного образца был выбран традиционный европейский сорт винограда «Каберне-Совиньон». Образцы виноматериалов исследуемых сортов готовили в условиях микровиноделия, следуя методическим рекомендациям, а физико-химические показатели виноматериала определялись стандартизированными и принятыми в виноделии методами [9–12]. Качественный и количественный состав фенольных соединений определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием хроматографической системы Agilent Technologies 1100 с диодно-матричным детектором по методикам [13–15]. Для разделения веществ полифенольной природы использовали хроматографическую колонку Zorbax SB-C18 размером 2,1×150 мм, заполненную силикагелем с привитой октадецилсилильной фазой с размером частиц сорбента 3,5 мкм. Хроматографирование проводили в градиентном режиме, объем вводимой пробы – 1 мкл. Для антоцианов хроматограммы регистрировали при длине волны 525 нм. Для остальных фенольных соединений регистрацию проводили при длинах волн, указанных в [15]. Идентификацию компонентов производили по их времени удерживания. Расчет количественного содержания индивидуальных компонентов производили с использованием калибровочных графиков зависимости площади пика от концентрации вещества, построенных с использованием растворов индивидуальных веществ. Содержание антоцианов определяли в пересчете на хлорид мальвидин-3-О-глюкозида, содержание производных оксикоричных кислот – в пересчете на кофейную кислоту, содержание процианидинов – в пересчете на (+)-D-катехин. Все определения проводили в трех повторностях. Результаты исследований обрабатывали стандартными методами математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные химико-технологические показатели образцов красных столовых виноматериалов, приготовленных «по красному способу», соответствовали ГОСТ Р 52523–2006 [14]. В результате исследования были идентифицированы соединения следующих групп: катехины, антоцианы, процианидины, флавонолы, оксибензойные и оксикоричные кислоты, определено их количественное содержание (Таблица).

Исходя из литературных данных, антоцианы являются основными красящими веществами винограда, входят в состав фенольного комплекса, обладают Р-витаминным действием, сильным бактерицидным эффектом, активностью против грамотрицательных бактерий, антиоксидантной, противораковой активностью, положительно влияют на кроветворную функцию костного мозга, на проницаемость капилляров и обладают рядом других полезных для организма человека свойств [9, 16].

Таблица.
Количественный состав различных групп фенольных соединений в
виноматериале красных сортов винограда

Фенольные компоненты	Массовая концентрация, мг/дм ³					
	Крас ень	Ассо ль	Бастардо Магарачс кий	Антей Магара чский	Руби- новый Мага- рача	Каберне- Совиньон (контроль)
Антоциан						
Мальвидин-3-О- глюкозид	66	16	5	81	27	35
Мальвидин-3-О-(6'- ацетил-глюкозид)	2	0,4	1	32	17	14
Мальвидин-3-О-(6'- <i>n</i> - кумароил-глюкозид)	20	1	0,4	8	2	2
Мальвидин-3,5-О- диглюкозид	916	–	–	–	–	–
Дельфинидин-3-О- глюкозид	17	1	1	1	4	2
Дельфинидин-3-О-(6'- ацетил-глюкозид)	5	4	1	12	12	9
Дельфинидин-3,5-О- диглюкозид	31	–	–	–	–	–
Петунидин-3-О- глюкозид	23	1	1	8	5	1
Петунидин-3-О-(6'- ацетил-глюкозид)	–	–	–	1	1	1
Петунидин-3-О-(6'- <i>n</i> - кумароил-глюкозид)	4	0,3	0,1	–	1	1
Петунидин-3,5-О- диглюкозид	62	–	–	–	–	–
Пеонидин-3-О- глюкозид	5	1	1	8	3	1
Пеонидин-3-О-(6'- ацетил-глюкозид)	–	1	0,1	2	1	0,5
Пеонидин-3,5-О- диглюкозид	678	–	–	–	–	–
Цианидин-3-О- глюкозид	–	0,1	0,4	0,4	0,3	0,2
Цианидин-3-О-(6'- ацетил-глюкозид)	1	1	1	2	4	3
Цианидин-3,5-О- диглюкозид	3	–	–	–	–	–

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ФЕНОЛЬНЫХ ...

Фенольные компоненты	Массовая концентрация, мг/дм ³					
	Красень	Ассоль	Бастардо Магарачский	Антей Магарачский	Рубиновый Магарача	Каберне-Совиньон (контроль)
<i>Сумма идентифицированных антоцианов</i>	1222	27	11	155	78	71
Оксикоричные кислоты						
<i>транс</i> -Кафтаровая кислота	68	80	72	21	126	35
<i>транс</i> -Коутаровая кислота	15	8	8	3	26	5
Оксибензойные кислоты						
Галловая кислота	6	18	23	8	10	8
Сиреневая кислота	9	9	3	14	4	6
Флавонолы						
Кверцетин	5	0,3	4	4	1	10
Кверцетин-3-О-гликозид	20	30	26	5	–	13
Катехины						
(+)-D-катехин	7	35	27	4	7	10
(–)-Эпикатехин	41	24	21	42	43	25
Процианидины						
Олигомерные процианидины	438	185	145	212	205	103
Полимерные процианидины	4330	1400	1299	2168	2795	1445
<i>Сумма фенольных веществ</i>	6162	1817	1642	2637	3296	1734

На основании проведенных исследований установлено, что сумма идентифицированных антоцианов в исследуемом образце виноматериала из винограда сорта «Красень» составила 1222 мг/дм³, что составляет почти 20 % от суммы фенольных соединений, а также в 12–17 раз больше по сравнению с европейским сортом «Каберне-Совиньон» и соответственно почти в 107; 16; 8 раз больше, чем в других сортах новой селекции: «Бастардо Магарачском», «Рубиновом Магарача», «Анрее Магарачском». Флавоноиды в данном образце виноматериала из сорта винограда «Красень» представлены антоцианами в форме гликозидов мальвидина, дельфинидина, петунидина, пеонидина, цианидина, дигликозидов (1079 мг/дм³), на долю которых приходится соответственно 88 % антоцианового (АК) и 17 % фенольного комплекса (ФК) и отсутствие которых наблюдается в указанных новых сортах, также кверцетином и его гликозидом (25 мг/дм³, 0,4 %

ФК), катехинами (48 мг/дм³, около 1,0 % ФК): (+)-D-катехином (7 мг/дм³), (-)-эпикатехином (41 мг/дм³). Накопление кверцитина и его глюкозида – в сорте «Красень» соответственно на 94 и 62 % больше по сравнению с новыми сортами «Рубиновый Магарача» и «Антей Магарачский». Также в значительном количестве обнаружены процианидины (до 77 % ФК), которые составляют основную часть полифенолов виноматериала из винограда сорта «Красень»: олигомерные процианидины (катехиновые единицы 2–6) до 7 % ФК и полимерные процианидины (катехиновые единиц более 6) до 70 % ФК. В виноматериале из винограда сорта «Красень» среди нефлавоноидных форм полифенолов идентифицированы фенолоксислоты (1,6% от ФК): оксисбензойные (галловая, сиреневая) и оксикоричные (*транс*-кафтаровая, *транс*-коутаровая). Данные фенолоксислоты снижают уровень холестерина в крови и оказывают влияние на ингибирование ВИЧ-инфекции в организме человека [17].

Несмотря на то, что фенолоксислоты, обладающие высокой антиоксидантной активностью и локализуются в основном в семени и частично в кожце винограда, они идентифицированы и в исследуемых образцах виноматериалов. Найдено, что в виноматериале из винограда сорта «Ассоль», «Бастардо Магарачский» значение галловой кислоты соответственно в 2,1 и в 2,7 раза больше по сравнению с контролем. Из исследуемых сортов наибольшее содержание сиреневой кислоты наблюдается в виноматериале из винограда сорта «Антей» (в 2,3 раз выше контроля). Идентифицирована также в виноматериале *транс*-кафтаровая кислота, хотя преимущественно она содержится в сусле винограда [18]. Установлено, что в виноматериале из винограда сорта «Рубиновый», «Ассоль» и «Бастардо Магарачский» значение *транс*-кафтаровой кислоты соответственно в 3,6; 2,3; 2,0 раза больше по сравнению с контролем.

Вторым образцом по содержанию биологически активных антоцианов является образец виноматериала из винограда сорта «Антей» (155 мг/дм³). Массовые концентрации петунидин-3-О-глюкозида, пеонидин – 3-О-глюкозида в исследуемых образцах виноматериала «Антей» и «Рубиновый Магарача» соответственно в 5,9 и 3,9; 5,9 и 2,4 раза превышали аналогичные показатели виноматериала из контрольного сорта «Каберне-Совиньон» (Таблица). Установлено, что массовые концентрации мальвидин-3-О-глюкозида, мальвидин-3-О-(6'-ацетилглюкозида), мальвидин-3-О-(6'-*п*-кумароилглюкозида), пеонидин-3-О-(6'-ацетилглюкозида) в образце из сорта винограда «Антей» выше в 2,3; 1,61; 3,0; 3,0 раза соответственно, чем в контрольном. Однако массовые концентрации дельфинидин-3-О-глюкозида, цианидин-3-О-(6'-ацетилглюкозида) в 2,2; 1,6 раз соответственно выше в образце виноматериала из сорта «Рубиновый Магарача», чем в контрольном.

Идентифицированы процианидины (олигомерные, полимерные) и катехины ((+)-D-катехин, (-)-эпикатехин), которые являются сильнейшими антиоксидантами, превосходящими по активности витамин Е (в 50 раз) и витамин С (в 20 раз): наибольшее значение полимерных процианидинов отмечено в образце из винограда сорта «Рубиновый Магарача» (в 2 раза) и «Антей» (в 1,5 раза) по сравнению с контролем; в этих же сортах (-)-эпикатехин обнаружен в большем количестве в 1,6 и 1,7 раз соответственно по сравнению с контролем. Наибольшее значение

содержания (+)-D-катехина найдено в сорте винограда «Ассоль» (35 мг/дм³). Катехины обуславливают оздоровительное воздействие полифенолов, приводящее к подавлению воспалительных процессов в организме, также способствуют усвоению аскорбиновой кислоты в организме человека, обладают Р-витаминной активностью, атеросклеротическими свойствами [7, 19]. Группа флавонолов представлена кверцетином-3-О-глюкозидом и кверцетином, которые обладают антиоксидантными свойствами, защищают сердечную мышцу от отложений холестерина, тормозят старение клеток.

Таким образом, на основании проведенных исследований выявлено, что сорт винограда «Красень» по сравнению с другими исследуемыми сортами значительно лидирует по содержанию фенольных соединений (6162 мг/дм³), затем следует сорт «Рубиновый Магарача» (3296 мг/дм³), потом сорт «Антей» (2637 мг/дм³), эти значения значительно выше, чем в контрольных образцах (в 3,5; 1,9; 1,5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в виноматериале из новых красных технических сортов винограда содержится значительное количество фенольных соединений по сравнению с другими исследованными сортами и контрольным образцом («Каберне-Совиньон»). Установлена идентичность составов фенольных соединений в исследуемых сортах винограда, произрастающих в Крыму.
2. Полученные данные компонентного состава фенольных соединений виноматериалов из красных новых технических сортов винограда в виноградо-винодельческих районах Крыма и близких к ним по почвенно-климатическим условиям другим регионам России позволяют дать объективную оценку данным сортам института «Магарач» и рекомендовать их для получения высококачественных красных столовых вин и других пищевых продуктов оздоровительного характера, обогащенных биологически активными соединениями фенольной природы с антиоксидантными свойствами.

Список литературы

1. Zaitsev Geogiy P. Grape Gane as a Source of trans-Resveratrol and trans-Viniferin in the Technology of Biologically Active Compounds and Its Possible Applications / Geogiy P. Zaitsev, Yuriy V. Grishin, Viktoria E. Mosolkova and Yuriy A. Ogay // *Advanced Bioactive Compounds Countering the Effects of Radiological, Chemical and Biological Agents, Crimea, Ukraine, May 15–17. – 2013. – P. 241–246.*
2. Определение компонентного состава виноматериала из нового красного сорта винограда «Кафа» методом высокоэффективной жидкостной хроматографии / Н. И. Аристова, О. В. Разгонова, Д. А. Панов [и др.] // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2015. – Том 1 (67), № 1. – С. 183–190.*
3. Определение фенольных и минеральных веществ в виноматериале из винограда сорта Каберне-Совиньон / Н. И. Аристова, И. В. Черноусова, Д. А. Панов [и др.] // *Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского. Биология, химия. – 2016. – Том 2 (68), № 3. – С. 76–82.*
4. Авидзба А. М. Антиоксидантная активность продуктов переработки красных сортов винограда «Каберне-Совиньон», «Мерло», «Саперави» / А. М. Авидзба, А. В. Кубышкин, Т. И. Гугучкина [и др.] // *Вопросы питания. – 2016. – № 1. – С. 99–109.*

5. Авидзба А. М. Биологическая активность продуктов переработки винограда сортов новой селекции / А. М. Авидзба, Ю. А. Огай, В. А. Волынкин [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2007. – № 6. – С. 26–29.
6. Ткаченко М. Г. Фенольный состав и антиоксидантная активность виноградных соков и виноматериалов / М. Г. Ткаченко, Л. М. Соловьева, Г. П. Зайцев [и др.] // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2012. – № 4. – С. 29–31.
7. Vinson J. A. Beneficial effects of a novel IN636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound chromium in a hamster atherosclerosis model / J. A. Vinson, M. A. Mandarano, D. L. Shuta [et. al.] // Molecular and Cellular Biochemistry. – 2002. – Vol. 240. – P. 99–103.
8. Дергунов А. В. Влияние особенностей новых красных сортов винограда на биохимический состав и качество вин / А. В. Дергунов // Виноградарство и Виноделие: Сб. научных трудов ГБУ ННИИВиВ «Магарач». – Ялта. – 2015. – Том XLV. – С. 75–79.
9. Валушко Г. Г. Вино и здоровье / Г. Г. Валушко. – Симферополь: Таврида, 2007. – 156 с.
10. Справочник по виноделию / [Под ред. Г. Г. Валушко, В. Т. Косюры], (Изд. 3-е, перераб. и доп.). – Симферополь: Таврида, 2005. – 588 с.
11. Аристова Н. И. Методики выполнения измерений физико-химических показателей для контроля качества винопродукции / Н. И. Аристова // «Магарач»: Виноградарство и виноделие. – 2014. – № 4. – С. 36–39.
12. Методы теххимического и микробиологического контроля в виноделии / [Под ред. Гержиковой В. Г.] – Симферополь: Таврида, 2009. – 304 с.
13. Р 4.1. 1672-03 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 184 с.
14. ГОСТ Р 52523-2006 Вина столовые и виноматериалы столовые. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2007. – 8 с.
15. Зайцев Г. П. Фенольный состав винограда сорта Каберне-Совиньон Республики Крым / Г. П. Зайцев, В. Е. Мосолкова, Ю. В. Гришин, Ю. А. Огай // Магарач. Виноградарство и виноделие. – 2014. – № 4. – С. 28–30.
16. Энциклопедия виноградарства в 3-х томах // [Гл. ред. А. И. Тимуш]. – Кишинев: Молд. Сов Энциклопедия, 1986. – Т. 1. – 512 с.
17. King P. J. Structure-activity relationships analogues of the dicaffeoylquinic and dicaffeoyltartaric acids as potent inhibitors of human immunodeficiency virus type I integrase and replication / P. J. King, G. Ma, W. Miao, Q. Jia [et al.] // J. Med. Chem. – 1999. – Vol. 42. – P. 497–509.
18. Woodring P. J. HPLC determination of nonflavonoid phenols in vidal blanc wine using electrochemical detection / P. J. Woodring, P. A. Edwards, M. G. Chisholm // J. Agric. Food Chem. – 1990. – 38. – P. 729–732.
19. Bagchi D. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance in human health and disease prevention / D. Bagchi, M. Bagchi, S. J. Stohs, D. K. Das [et al.] // Toxicology. – 2000. – 148. – P. 187–197.

THE DETERMINATION OF DIFFERENT GROUPS OF PHENOLIC COMPOUNDS OF WINE FROM A NEW RED GRAPES IN CRIMEA

Aristova N. I.¹, Chernousova I. V.¹, Panov D. A.², Zaytsev G. P.¹, Grishin Yu. V.¹

¹Government-Financed Establishment of the Republic of the Crimea “National Research Institute for Vine and Wine “Magarach”, Crimea, Russian Federation

²V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation

E-mail: akademik_n@mail.ru

In spite of wide recognition of the biologically active properties of grapes, the qualitative and quantitative composition of phenolic compounds has not been sufficiently studied so far. The increase in production and consumption of red wines is promoted by

information on the "French paradox", consisting in the curative effect of wine on human health due to the characteristics of the polyphenolic complex in red table wines.

The aim of the work was to study the qualitative and quantitative composition of various groups of phenolic compounds of wine materials from new red grapes grown in the viticulture of the Crimea.

The material of the research was table wine materials, obtained in the conditions of microprocessing from the technical new red grape varieties of the Republic of Crimea: Krasen, Assol, Bastardo Magarachsky, Antei Magarachsky, Rubin Magarach. As a control sample, the traditional European grape variety Cabernet-Sauvignon was chosen. The identification of the components was made by their retention time. Calculation of the quantitative content of individual components was carried out using calibration curves of the peak area of versus substance.

On the basis of the conducted studies it was revealed that the grape variety Krasen, compared to other varieties under study, is significantly leading in the content of phenolic compounds (6162 mg/dm^3), followed by the grade Rubin Magarach (3296 mg/dm^3), then Antey (2637 mg/dm^3), these values are significantly higher than in the control samples (at 3.5, 1.9, 1.5).

The obtained data of the component composition of phenolic compounds of wine from the new red wine grapes allow an objective assessment of the variety, "Magarach" Institute and recommend them to produce high quality red table wines and other food products the functional areas of improving character, enriched with biologically active compounds, phenolic antioxidant properties in wine-making regions of the Crimea, and close to it on the soil and climatic conditions of other regions of Russia.

Keywords: High-performance liquid chromatography, biologically active substances, anthocyanins, phenolic acids, procyanidins, flavonols.

References

1. Zaitsev G. P., Grishin Yu. V., Mosolkova V. E. and Ogay Yu. A., Grape Gane as a Source of *Trans*-Resveratrol and *Trans*-Viniferin in the Technology of Biologically Active Compounds and Its Possible Applications, *Advanced Bioactive Compounds Countering the Effects of Radiological, Chemical and Biological Agents*, 241 (2013).
2. Aristova N. I., Razgonova O. V., Panov D. A., Zaitsev G. P., Semenchouk A. V., Determination of wine materials components from "Kafa" new red variety of vine by the high-efficiency liquid chromatography, *Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University – Series: Biology, Chemistry*, **67 (1)** 1, 183 (2015).
3. Aristova N. I., Chernousova I. V., Panov D. A., Lutkov I. P., Zaytsev G. P., Detection of phenolic and mineral substances in wine material from cabernet sauvignon grade grapes, *Scientific Notes of V. I. Vernadsky Crimean Federal University – Series: Biology, Chemistry*, **68 (2)** 3, 76 (2016).
4. Avidzba A. M., Kubyshkin A. V., Guguchkina T. I., Markosov V. A., Katsev A. M., Naumova N. V., Shramko Yu. I., Zaitsev G. P., Chernousov I. V., Ogay Yu. A., Fomochkina I. I., Antioxidant activity of products of processing of red grape varieties "Cabernet-Sauvignon", "Merlot", "Saperavi, *Voprosy Pitaniia*, **1**, 99 (2016).
5. Avidzba A. M., Ogaj Ju. A., Volynkin V. A., Levchenko S. V., Biological activity of products of processing of grape varieties of new selection, *Magarach, viticulture and winemaking*, **6**, 26 (2007).
6. Tkachenko M. G., Solovyeva L. M., Zaytsev G. P., Grishin Y. V., Mosolkova V. E., Vinogradov B. A., Phenol composition and antioxidant activity of grape juices and wine materials, *Magarach, viticulture and winemaking*, **4**, 29 (2012).

7. Vinson J. A., Mandarano M. A., Shuta D. L., Bagchi M., Bagchi D. Beneficial effects of a novel IH636 grape seed proanthocyanidin extract and a niacin-bound chromium in a hamster atherosclerosis model, *Molecular and Cellular Biochemistry*, **240**, 99 (2002).
8. Dergunov A. V. The influence of new red grape varieties on the biochemical composition and quality of wines, *Viticulture and Winemaking*, 75 (GBU NIViV "Magarach", Yalta, 2015) (in Russ.)
9. Valuiko G. G. *Wine and Health*, 160 (OOO DI AI PI, Simferopol, 2007). (in Russ.)
10. Valuiko G. G., Kosyura V. T. *Guide of Wine*, 588 (Tavrida, Simferopol, 2005). (in Russ.)
11. Aristova N. I. Techniques for the measurement of physical and chemical parameters for the quality control of wine products, "Magarach": viticulture and winemaking, **4**, 36 (2014). (in Russ.)
12. Gerzhikova V. G. *Methods technochemical and microbiological control in winemaking*, 304 (Tavrida, Simferopol, 2009). (in Russ.)
13. P 4.1. 1672-03 *Quality control methods Manual and safety of biologically active additives to food*, 184 (Federal Center gossanepidemnadzora Russian Ministry of Health, Moscow, 2004). (in Russ.)
14. *GOST R 52523-2006 dining and wine Dinner Wines. General specifications*, 8 (Standartinform, Moscow, 2007). (in Russ.)
15. Zajcev G. P., Mosolkova V. E., Grishin Ju. V., Ogaj Ju. A., The phenolic composition of the Cabernet Sauvignon Republic of Crimea, *Magarach. Viticulture and winemaking*, **4**, 28 (2014). (in Russ.)
16. *Encyclopedia of viticulture in 3 volumes*, Ch ed A. I. Timush, Vol.1, 512 p. (Mold. Soviet Encyclopedia, Kishinev, 1986). (in Russ.)
17. King P. J., Ma G., Miao W., Jia Q. Structure-activity relationships analogues of the and dicaffeoyltartaric acids as potent inhibitors of human immunodeficiency virus type Iintegrase and replication, *J. Med. Chem.*, **42**, 497 (1999).
18. Woodring P. J., Edwards P. A., Chisholm M. G., HPLC determination of nonflavonoid phenols in vidal blanc wine using electrochemical detection, *J. Agric. Food Chem.*, **38**, 729 (1990).
19. Bagchi D., Bagchi M., Stohs S. J., Das D. K. Free radicals and grape seed proanthocyanidin extract: importance n guman health and disease prevention, *Toxicology*, **148**, 187 (2000).

УДК 547.972.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРЕБНЕЙ ВИНОГРАДА В ПОЛУЧЕНИИ ВИНА

Олейникова В. С., Брановицкая Т. Ю.

*Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия
E-mail: tat.br@mail.ru*

Показана роль катехинов в формировании вкуса, органолептических и других свойств вина, а также их роль в обеспечении благоприятного действия красных сухих вин. Изучен комплекс полифенольных соединений в гребнях винограда, определено оптимальное соотношение гребней и мезги. Изучено влияние различных факторов на процесс брожения. Выявлено благоприятное действие температуры на процесс брожения и содержание ванилинреагирующих веществ.

Ключевые слова: гребни винограда, катехины.

ВВЕДЕНИЕ

Вина Крыма – это напитки с особенным насыщенным запахом и совершенным изысканным вкусом, приготовленные с соблюдением определенных традиций. Они славятся по всему миру. Миллионы ценителей качественного вина знают, что в Крыму делают действительно высококачественные напитки.

На Крымском полуострове вино изготавливают уже больше двух тысяч лет. Виноделие было популярно ещё во времена Херсонеса и Боспорского царства, генуэзских поселений и Феодорова княжества.

Анализ потребительского спроса на вина Крыма показывает, что наиболее востребованы красные сухие вина. Красные сухие вина характеризуются высокой биологической активностью: адаптогенным и стимулирующим ЦНС действием, Р-витаминной активностью, антимикробным действием, седативным действием, гипотензивным и спазмолитическим действием и другими видами активности [1].

Благоприятное действие красных сухих вин обеспечивается достаточно высоким содержанием фенольных веществ. В грозди винограда вещества ароматической природы сосредоточены преимущественно в гребнях, кожице и семенах. Существует много способов экстракции фенольных веществ из кожицы винограда: нагревание, охлаждение, вибрационный метод, воздействие ферментом и комбинированный метод [2]. Одним из альтернативных источников фенольных соединений является использование для экстракции гребней винограда. В основном при производстве вина гребни винограда не используют, а утилизируют. Но так как они содержат большое количество фенольных веществ, их можно использовать в виноделии, тем самым способствуя обогащению вина полифенольными соединениями.

Гребни винограда отличаются высоким содержанием катехинов. Группа катехинов – органические вещества ряда $C_6-C_3-C_6$ из группы растительных пигментов флавоноидов, придающих разнообразный цвет растительным тканям, а также активно участвующих в растительном обмене веществ. Выделяют два характерных представителя этого семейства: стереоизомеры катехин и эпикатехин [3].

Катехины – уникальные природные антиоксиданты, которые обладают антибактериальными свойствами, связывают свободные радикалы, препятствуют повреждению и разрушению клеток, тем самым замедляя старение организма и способствуя профилактике онкологических заболеваний [4].

Полифенолы винограда также играют большую роль в формировании важнейших свойств вина. Так, вина из винограда с повышенным содержанием катехинов и лейкоантоцианов имеют излишне терпкий грубоватый вкус. При недостатке же этих соединений вино приобретает так называемый «пустой» вкус. На вкусовые свойства вина и его окраску большое влияние оказывают реакции полимеризации и окисления катехинов, протекающие наиболее интенсивно при созревании вина. Продукты окисления катехинов имеют приятный слабовяжущий вкус и золотисто-коричневатую окраску различной интенсивности, благодаря чему выдержанные вина легко отличать от молодых [5].

Анализ литературных данных показывает, что вопрос извлечения биологически активных веществ из гребней винограда мало изучен. Следовательно, целью наших исследований явилось: изучение комплекса полифенольных соединений в гребнях винограда и определение способов их экстракции, позволяющих добиться максимального извлечения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследований был взят районированный в Крыму технический сорт винограда Бастардо магарачский. Изучение количественного содержания полифенольных веществ определялось колориметрическим методом с использованием реактива Фолина – Чокальтеу. Катехины относятся к группе ванилинреагирующих фенольных веществ. Определение массовой концентрации катехинов проводили по методу, основанному на кислотной деградации продукта конденсации флаваноида с ванилином с образованием соединения розового цвета [6].

Для исследования методов экстракции ванилинреагирующих веществ нами были поставлены опыты, в которых брожение проводилось на мезге и гребнях, при этом на 100 г мезги добавлялось 2, 10, 15 и 20 г гребней соответственно. Пятая проба – контроль (без добавления гребней). Кроме этого, испытывали влияние трех факторов на процесс брожения: брожение при температуре 5, 20 и 40 °С. Полученные данные математически обработаны и оказались статистически достоверны.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракцию полифенольных веществ из гребней проводили с помощью этилового спирта в четырех различных концентрациях.

Концентрация спирта, %	Содержание полифенольных веществ, мг/дм ³
40	1770 ± 48
50	1790 ± 46
60	1510 ± 38
70	1330 ± 40

В результате проведенных исследований было показано, что максимальная экстракция полифенолов происходит при применении экстрагента с концентрацией 40–50 %.

Прежде чем проводить брожение на гребнях и мезге, исследовали брожение только на мезге при влиянии трех различных температур, а именно определили количественное содержание катехинов в пробах и получили следующие данные, представленные в виде диаграммы:

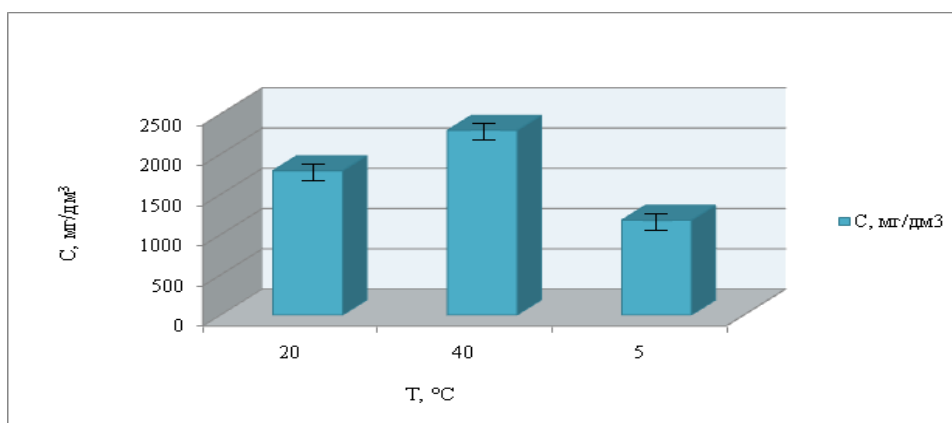


Рис. 1. Содержание катехинов (мг/дм³) при различных температурах в виноматериале.

Из полученных данных видно, что максимальное содержание катехинов в пробе, брожение которой происходило при температуре 40 °С, и соответствующий показатель составил 2290 мг/дм³.

Затем исследовали брожение на мезге и гребнях при соответствующих температурах. В результате брожения при температуре 20 °С получили данные, представленные на диаграмме:



Рис. 2. Содержание катехинов, мг/дм³ в пробах с разным количеством гребней.

Из полученных данных определили, что максимальное содержание катехинов в пробах с содержанием гребней 2 г, 15 г и 20 г. Показатели составили 2340 мг/дм³ для всех трех проб.

Проведя брожение при температуре 40 °С, получили следующую динамику зависимости:

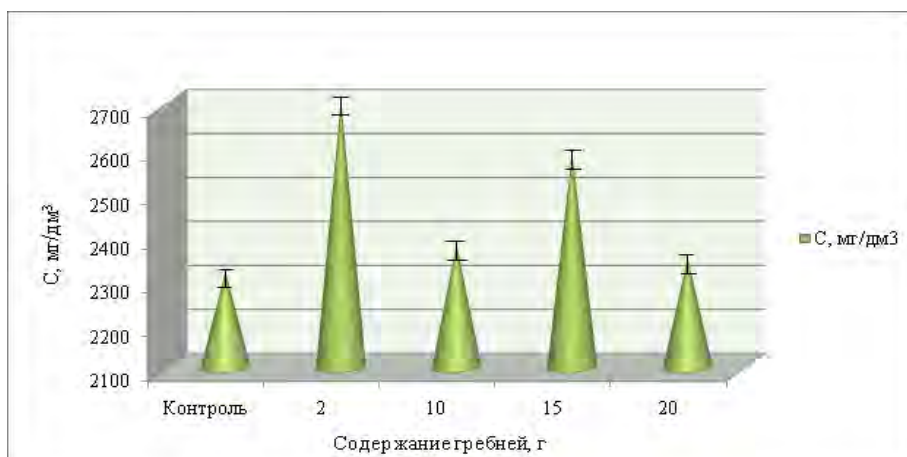


Рис. 3. Содержание катехинов, мг/дм³ в пробах с разным количеством гребней.

Из полученных данных видно, что максимальные значения концентрации катехинов получились в пробах с содержанием гребней 2 г и 15 г. Соответствующие значения составили 2690 мг/дм³ и 2570 мг/дм³.

Осуществив брожение при температуре 5 °С получили данные, отображенные в следующей диаграмме:

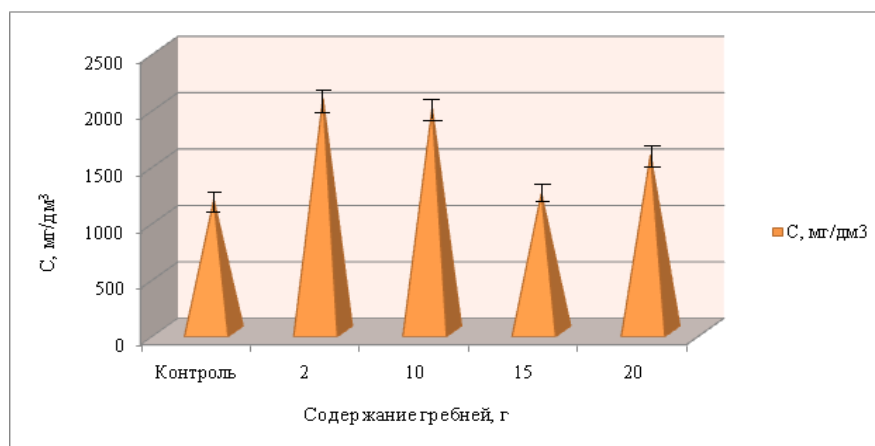


Рис. 4. Содержание катехинов, мг/дм³ в пробах с разным количеством гребней.

Из полученных данных видно, что максимальное содержание ванилинреагирующих веществ в пробах с содержанием гребней 2 г и 10 г, соответствующие показатели 2070 мг/дм³ и 1980 мг/дм³.

Сравнивая показатели, полученные в результате брожения при трех различных температурах, определили, что максимальное содержание катехинов наблюдается в случае брожения при температуре 40 °С. С учетом литературных данных это можно объяснить тем, что при температуре 40 °С происходит активация гидролитических ферментов, которые разрыхляют клеточную стенку и способствуют выходу содержащихся в ней катехинов [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность использования гребней в производстве вин.
2. Выявлено оптимальное соотношение гребней и мезги, способствующее высоким показателям содержания катехинов: 2 г гребней на 100 г ягод.
3. Определено благоприятное действие температуры (40 °С) на процесс брожения, способствующее высоким показателям содержания катехинов.

Список литературы

1. Агеева Н. М. Антимикробное и противовирусное действие красных виноградных вин / Н. М. Агеева, В. А. Маркосов, Р. В. Гублия // Виноделие и виноградарство. – 2008. – № 5. – 21 с.
2. Валуйко Г. Г. Технология виноградных вин / Г. Г. Валуйко. // Симферополь: Таврида, 2001. – 624 с.
3. Баланцуэ А. Влияние технологических процессов производства на состав и качество красных столовых вин / А. Баланцуэ, И. Лазарев. // Новочеркасск, 2006. – С. 232–236.
4. Виноградов В. А. Экстракция фенольных веществ при низких температурах при производстве красных вин / В. А. Виноградов, В. А. Загоруйко, А. Ю. Макагонов [и др.] // Виноградарство и виноделие: сб. научн. тр. НИВиВ «Магарач». – Т. XLII. – 2012. – С. 73–75.
5. Виноградов В. А. Влияние комбинированных методов обработки мезги на степень экстракции фенольных и красящих веществ из кожицы красных сортов винограда / В. А. Виноградов,

- В. А. Загоруйко, А. Ю. Макагонов [и др.] // Виноградарство и виноделие: сб. научн. тр. НИВиВ «Магарач». – 2010. – Т. XL. – С. 75–78.
6. Гержикова В. Г. Методы технокимического контроля в виноделии / Гержикова В. Г. // Симферополь: Таврида, 2002. – 260 с.
 7. Маркосов В. А. Биохимия, технология и медико-биологические особенности красных вин / В. А. Маркосов, Н. М. Агеева. // Краснодар: ГНУСКЗНИИСиВРоссельхозакадемии, 2008. – 224 с.

USING THE CRESTS OF GRAPES IN WINE PRODUCTION

Oleynikova V., Branovitskaya T.

*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation
E-mail: tat.br@mail.ru*

The favorable effect of red dry wines is provided by a sufficiently high content of phenolic substances. In the cluster of grapes, substances of an aromatic nature are concentrated mainly in ridges, peels and seeds. There are many ways to extract phenolic substances from the grape skin: heating, cooling, vibration method, enzyme action and combined method. One of the alternative methods of extraction is the use of crests of grapes as the main source of polyphenols. The role of catechins in the formation of taste, organoleptic and other properties of wine is shown, as well as their role in providing a favorable effect of red dry wines. A complex of polyphenolic compounds in the crests of the grapes has been studied, the optimum ratio of crests and mash has been determined: 2 g of crests per 100 g of berries. The influence of various factors on the fermentation process was studied. The favorable effect of temperature 40 °C on the fermentation process and the quantitative content of vanillin-reacting substances was revealed.

Keywords: crests of grapes, catechins.

References

1. Ageeva N. M., Markosov V. A., Gublia R. V. Antimicrobial and antiviral action of red grape wines, *Journal of wine-making and viticulture*, (5), 21 (2008). (in Russ.)
2. Valuyko G. G. *Technology of grape wines*. (Simferopol: Tavrida, 2001). (in Russ.)
3. Balanzue A., Lazarev I. *The influence of technological production processes on the composition and quality of red table wines*. (Novocherkassk, 2006). (in Russ.)
4. Vinogradov V. A., Zagoruiko V. A., Makagonov A. Yu., Branovitskaya T. Yu. Extraction of phenolic substances at low temperatures during the production of red wines. *Viticulture and winemaking: Sat. Scientific. Tr. NIViV "Magarach"*, (42), 73 (2012). (in Russ.)
5. Vinogradov V. A., Zagoruiko V. A., Makagonov A. Yu., Branovitskaya T. Yu. Influence of combined methods of processing pulp on the degree of extraction of phenolic and coloring substances from the skin of red grape varieties. *Viticulture and winemaking: Sat. Scientific. Tr. NIViV "Magarach"*, (40), 75 (2010). (in Russ.)
6. Gerzhikova V. G. *Methods of Technochemical Control in Winemaking*. (Simferopol: Tavrida, 2002). (in Russ.)
7. Markosov V. A., Ageeva N. M. Biochemistry, technology and biomedical features of red wines, 224 (Krasnodar: State Scientific and Technical University of Russia and the Russian Academy of Agricultural Sciences, 2008). (in Russ.)

УДК 663.257.9:543.422.7

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПОКАЗАТЕЛЯ ЖЕЛТИЗНЫ В ХОДЕ ТЕРМООБРАБОТКИ КРЕПЛЕННЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ

Толстенко Д. П.¹, Голуб А. Ю.², Наривончик А. В.³

¹Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», Симферополь, Республика Крым, Россия

²ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в РК и Севастополе», Керчь, Республика Крым, Россия

³АО «Завод “Фиолент”», Симферополь, Республика Крым, Россия

E-mail: tol-dim@mail.ru

Исследована динамика изменения показателя желтизны при термообработке виноматериалов типа портвейна и мадеры. Показано, что на процессы созревания виноматериалов заметную роль оказывают температура обработки, а также концентрация аминокислот, редуцирующих сахаров, фенольных соединений и диоксида серы.

Ключевые слова: виноматериал, портвейн, мадера, термообработка, созревание, показатель желтизны, аминокислоты, сахара, танин, диоксид серы.

ВВЕДЕНИЕ

Портвейн и Мадера – крепленые вина португальского происхождения, широко распространенные в Российской Федерации, на Украине и в других странах СНГ. Отечественная технология их производства в обязательном порядке включает стадию термообработки, так называемые «портвейнизацию» и «мадеризацию» [1]. Режимы и параметры обработки (температура, срок обработки, доступ кислорода и другие) варьируют в достаточно широких пределах и зависят от конкретной марки вина. Однако независимо от принятого технологического режима термообработка вызывает изменение химических процессов, протекающих в вине, особенно если они протекают при доступе кислорода воздуха. Повышенная температура способствует взаимодействию аминокислот с углеводами с образованием свыше 50 различных продуктов, влияющих на органолептические свойства вин.

По мнению ряда авторов, трансформация фенольных соединений ответственна за формирование цвета и вкусовых характеристик виноматериалов в процессе их созревания. Однако существует мнение о том, что развитие коричневых оттенков в цвете может быть следствием наличия в вине высокомолекулярных веществ – меланоидинов, образовавшихся в результате карбониламинных процессов.

Сахара в зависимости от состава вина, в том числе от величины рН, спиртуозности, температуры, наличия SO₂, содержания азотистых веществ могут подвергаться различным превращениям. В кислой или слабокислой среде при нагревании они дегидратируются с образованием фурфурола или гидроксиметилфурфурола. Распад сахаров с образованием фурфурола

(гидроксиметилфурфуrolа) и темноокрашенных продуктов катализируется некоторыми кислотами и их солями (например, винной, лимонной, яблочной), металлами (Fe) и фосфатами, что особенно усиливается в присутствии аминокислот. Однако продукты распада, полученные при этом, отличаются от продуктов, получающихся при обычном термическом распаде сахаров [2].

Аминокислоты являются важнейшими предшественниками ароматобразующих веществ, накапливающихся в результате окислительного дезаминирования аминокислот и их превращений в реакциях Майяра [3]. Общая концентрация аминокислот в виноматериалах в ходе термообработки зависит от двух противоположных по направлению процессов. Один из них приводит к образованию аминокислот за счет кислого гидролиза белков и пептидов при повышенных температурах, другой – характеризует расход аминокислот в виноматериалах в результате их окислительного дезаминирования и участия в карбониламинных реакциях. Скорости этих процессов зависят от температуры обработки виноматериалов, от типов химических реакций, а также от специфичности влияния температуры на реакционную способность различных аминокислот.

Таким образом, процессы созревания крепленых вин весьма сложны и многообразны, что вызывает определенную трудность в выборе критериев розливозрелости крепленых вин. При этом наряду с научно обоснованной системой критериев [4] производителям для экспресс-оценки желательно иметь набор простых показателей, воспроизводимых в условиях заводской лаборатории. В качестве таких показателей могут выступать оптические характеристики [5], в частности – показатель желтизны [6], характеризующий степень покоричневения исследуемых образцов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводились на образцах молодых необработанных виноматериалов типа портвейна и мадеры, выработанных в сезон 2015 года в ГП «Малореченское» ФГУП ПАО Массандра. Для изучения влияния отдельных компонентов на процессы при термообработке в образцы вносили добавки согласно табл. 1.

Для моделирования процесса термообработки модельные системы выдерживали в термошкафу при температуре 45 °С (варианты м1–м8, п1–п8) и при температуре 60 °С (варианты м1'–м8', п1'–п8') в течение 1 месяца. В качестве контрольных вариантов (мК, мК', пК, пК') использовались виноматериалы без добавок. В образцах регулярно определяли значения пропускания T_{λ} , (%) при нескольких длинах волн: 440, 490, 540, 590 нм.

Таблица 1

Модельные системы виноматериалов

Вариант	Добавка	Концентрация	Вариант	Добавка	Концентрация
Портвейн					
п1	Серин	0,75 г/дм ^{3*}	п5	танин	0,15 г/дм ³
п2	Фенилаланин	1,2 г/дм ^{3*}	п6	SO ₂	0,4 г/дм ³
п3	Глюкоза	5 г/дм ³	п7	Фруктоза	5 г/дм ³
п4	Глюкоза	10 г/дм ³	п8	Фруктоза	10 г/дм ³
Мадера					
м1	Серин	0,75 г/дм ^{3*}	м5	танин	0,15 г/дм ³
м2	Фенилаланин	1,2 г/дм ^{3*}	м6	SO ₂	0,4 г/дм ³
м3	Глюкоза	5 г/дм ³	м7	Фруктоза	5 г/дм ³
м4	Глюкоза	10 г/дм ³	м8	Фруктоза	10 г/дм ³

* - в пересчете на аминный азот

Показатель желтизны G определяется по следующему соотношению:

$$G = \frac{1,28 \cdot X - 1,06 \cdot Z}{Y}$$

где X , Y , Z – координаты цвета в системе CIE, вычисляемые по формулам:

$$X = 0,42 \cdot T_{590} + 0,35 \cdot T_{540} + 0,21 \cdot T_{440};$$

$$Y = 0,20 \cdot T_{590} + 0,63 \cdot T_{540} + 0,17 \cdot T_{490};$$

$$Z = 0,24 \cdot T_{490} + 0,94 \cdot T_{440}.$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при термообработке в течение 1 месяца происходит образование продуктов сахароаминной конденсации типа меланоидинов: наблюдалось появление коричневых оттенков. Все образцы, включая контроль, имеют тенденцию к увеличению показателя желтизны на протяжении всего процесса портвейнизации и мадеризации.

При изучении влияния аминокислот на процессы портвейнизации и мадеризации установлено (рис. 1, 2), что в образцах портвейнов увеличение показателя желтизны наблюдается вне зависимости от внесения аминокислот: при температуре 60 °С значения G в опытных образцах не отличаются от значения в контрольном образце.

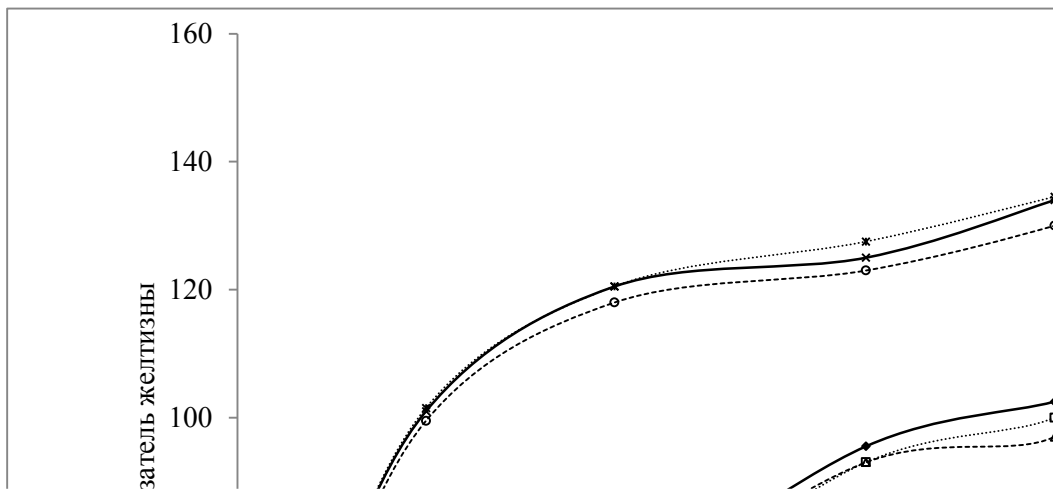


Рис. 1. Влияние аминокислот на изменение показателя желтизны при термообработке виноматериалов типа портвейна.

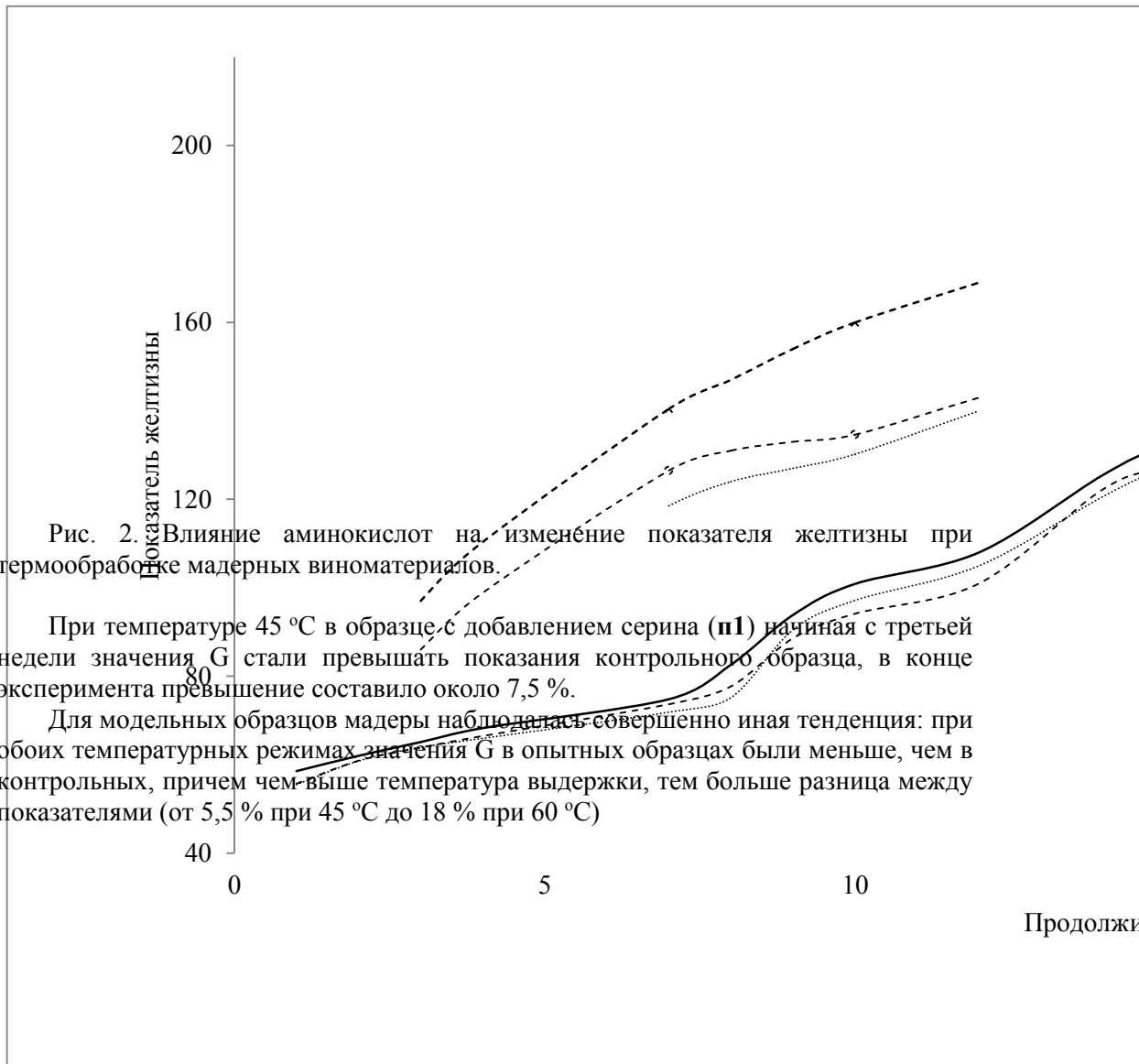


Рис. 2. Влияние аминокислот на изменение показателя желтизны при термообработке мадерных виноматериалов.

При температуре 45 °С в образце с добавлением серина (**п1**) начиная с третьей недели значения G стали превышать показания контрольного образца, в конце эксперимента превышение составило около 7,5 %.

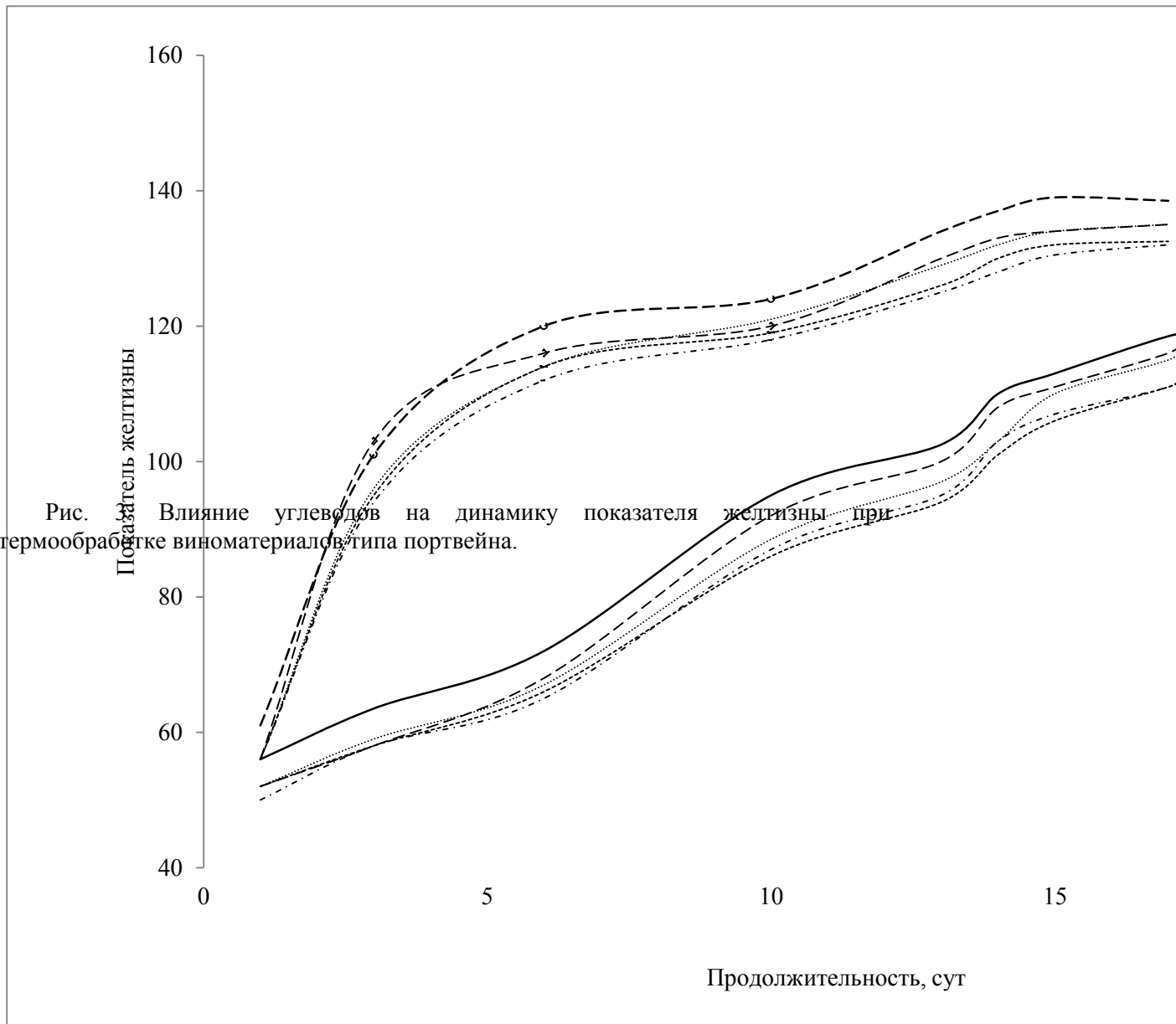
Для модельных образцов мадеры наблюдалась совершенно иная тенденция: при обоих температурных режимах значения G в опытных образцах были меньше, чем в контрольных, причем чем выше температура выдержки, тем больше разница между показателями (от 5,5 % при 45 °С до 18 % при 60 °С)

Продолжи

По всей видимости, добавление аминокислот в мадерные виноматериалы приводит к интенсификации происходящих процессов (меланоидинообразование) при эффективной мадеризации. Это подтверждается образованием в мадерных образцах заметных количеств осадка, так как избыток аминокислот провоцирует глубокую степень протекания карбониламинных реакций с выпадением образовавшихся полимеров в осадок.

При исследовании влияния углеводов на процессы покоричневения виноматериалов портвейна и мадеры в ходе термообработки прослеживались аналогичные тенденции (рис. 3, 4). В образцах портвейнов внесение углеводов приводит к небольшому снижению значений показателя желтизны, причем не удалось выявить значимую зависимость между величиной G и концентрацией соответствующего углевода. Но для мадерных образцов введение углеводов в виноматериал приводит к значительной интенсификации протекающих процессов.

При температуре 45 °С значения G в опытных образцах немного меньше, чем в контрольном, что можно объяснить недостаточностью температуры для глубокой полимеризации продуктов карбониламинной реакции. При температуре 60 °С процессы протекают настолько глубоко, что добавление сахаров приводит к снижению интенсивности коричневых оттенков вследствие образования большого количества осадка. Зависимость между величиной G и концентрацией сахара также не была выявлена.



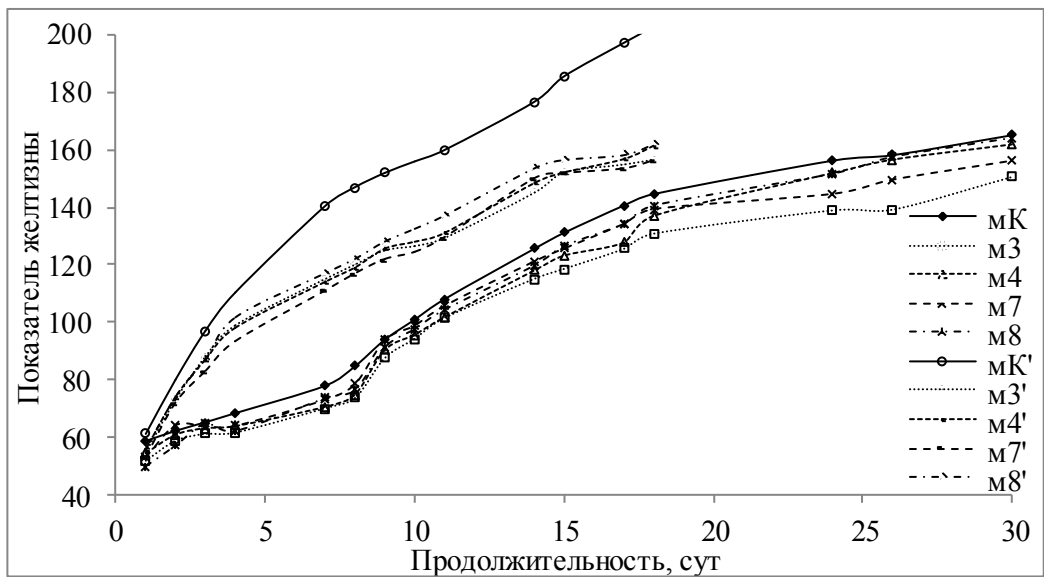


Рис. 4. Влияние углеводов на динамику показателя желтизны при термообработке мадерных виноматериалов.

При анализе образцов с добавлением галлотанина и диоксида серы было установлено, что при термообработке этих виноматериалов в течение месяца показатель желтизны возрастает, но при этом не достигает значений контрольного образца. Такая динамика характерна как для температуры 45 °С, так и для 60 °С (рис. 5, 6).

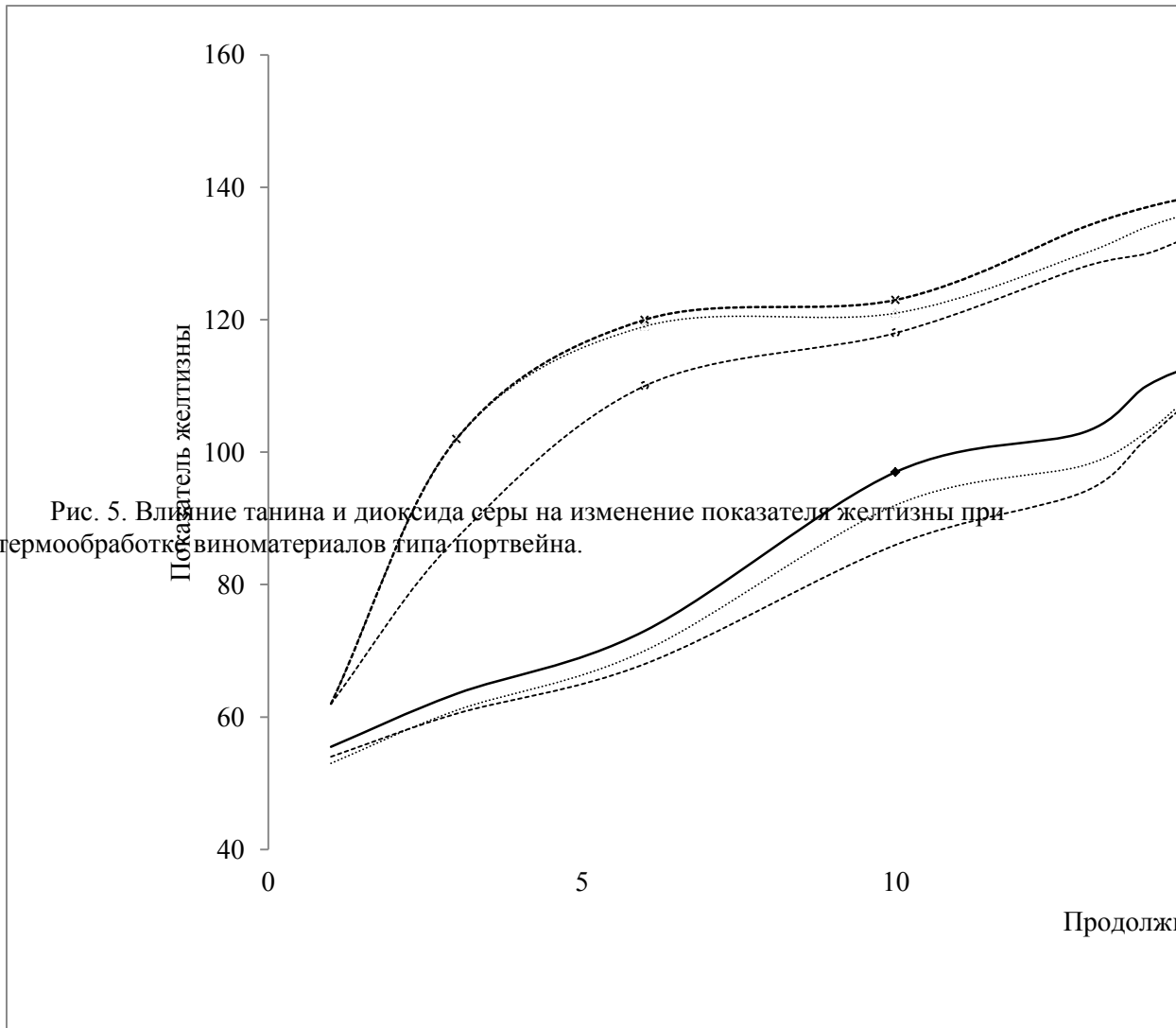
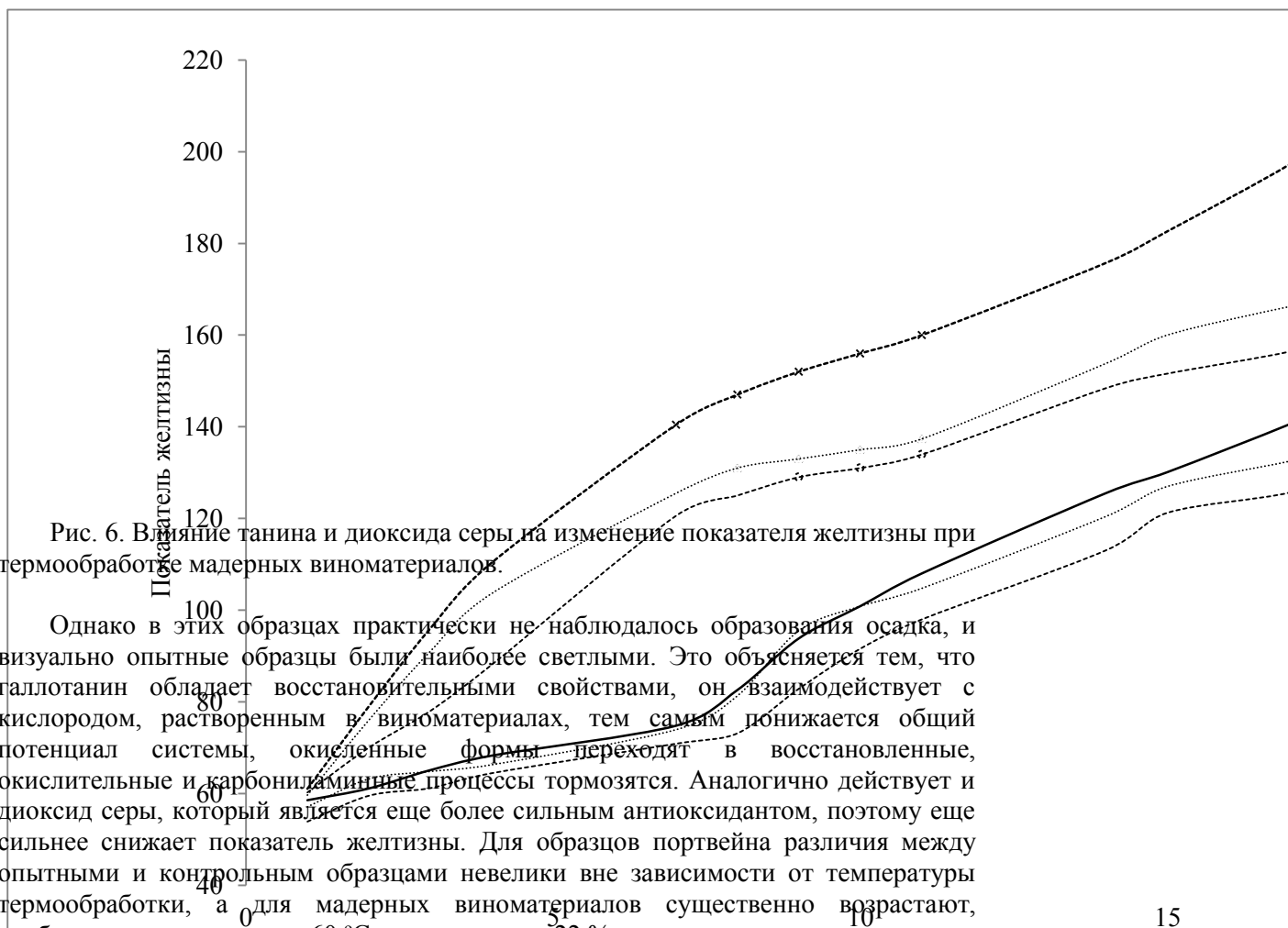


Рис. 5. Влияние танина и диоксида серы на изменение показателя желтизны при термообработке виноматериалов типа портвейна.



Однако в этих образцах практически не наблюдалось образования осадка, и визуально опытные образцы были наиболее светлыми. Это объясняется тем, что галлотанин обладает восстановительными свойствами, он взаимодействует с кислородом, растворенным в виноматериалах, тем самым понижается общий потенциал системы, окисленные формы переходят в восстановленные, окислительные и карбониламинные процессы тормозятся. Аналогично действует и диоксид серы, который является еще более сильным антиоксидантом, поэтому еще сильнее снижает показатель желтизны. Для образцов портвейна различия между опытными и контрольными образцами невелики вне зависимости от температуры термообработки, а для мадерных виноматериалов существенно возрастают, особенно при температуре 60 °С, где достигают 22 %.

Таким образом, наряду с анализируемым показателем желтизны были обнаружены показатели, которые могут потенциально стать критериями процессов созревания крепленых вин. В частности, такими показателями могут быть мутность виноматериала и его потенциал. Именно они и будут целью дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Повышение температуры термообработки виноматериалов типа портвейна и мадеры с 45 °С до 60 °С существенно интенсифицирует их покоричневение.
2. Аминокислоты и сахара, как участники карбониламинных реакций, приводят к накоплению малорастворимых продуктов конденсации, что, в свою очередь, снижает интенсивность коричневых оттенков.

3. Галлотанин и диоксид серы при внесении в виноматериалы уменьшают окислительно-восстановительный потенциал системы и тем самым замедляют покоричневение виноматериалов типа портвейна и мадеры.

Список литературы

1. Валуйко Г. Г. Технология виноградных вин. / Г. Г. Валуйко – Симферополь: Таврида, 2001. – 624 с.
2. Нилов В. И. Химия виноделия / В. И. Нилов, И. М. Скурихин. – М.: Пищевая промышленность, 2004. – 354 с.
3. Телегина Т. А. Реакции Майара: аминок-карбонильные взаимодействия *in vivo* и меланоидины / Т. А. Телегина, С. Б. Довидянц // Успехи биологической химии. – 1995. –Т. 35. – С. 229–266.
4. Объективные критерии розливозрелости ординарных крепких типажных виноматериалов / Е. В. Остроухова, И. В. Храменкова, В. Г. Хильский [и др.] // Виноград и вино России. – 1999. – № 5. – С. 22–25.
5. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел / под общ. ред. Н. А. Мехузла – М.: Пищевая промышленность, 1993. – 320 с.
6. Гержилова В. Г. Методы технoхимического контроля в виноделии / В. Г. Гержилова – 2-е изд. – Симферополь: Таврида, 2009. – 304 с.

INVESTIGATION OF THE DYNAMICS OF YELLOWNESS INDEX IN THE THERMAL TREATMENT OF FORTIFIED WINE MATERIALS

Tolstenko D. P.¹, Golub A. Y.², Narivonchik A. V.³

¹*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Crimea, Russian Federation*

²*«Center of Hygiene and Epidemiology in Crimea and Sevastopol», Kerch, Russia*

³*«Zavod «Phiolent», Simferopol, Russia*

E-mail: tol-dim@mail.ru

The dynamics of the change in the yellowness index during the thermal treatment of wine materials for Port wine and Madera was investigated. The yellowness index is one of the indicators characterizing the intensity of brown hues, is used in winemaking as an indicator of the degree of oxidation of the wine. During the study, the heat treatment temperature (45 °C and 60 °C, typical for Port wine and Madera, respectively) was varied. Also, various amino acids and sugars were added to the samples as participants in the carbonylamine reaction, as well as phenolic substances and sulfur dioxide as reducing agents used in winemaking.

It was shown that the treatment temperature, as well as the concentration of aminoacids, reducing sugars, phenolic compounds and sulfur dioxide, plays a significant role in the maturation and color formation of wine materials. Aminoacids and sugars take part in the carbonylamine reactions and activate them. It leads to an increase in the concentration of reaction products, such as melanoidins and turbidity of wine materials and a decrease in the yellowness index in wine materials for Port wine and Madera. Phenolic substances and sulfur dioxide, on the contrary, reduce the potential of the system, which inhibits oxidative processes and also leads to a decrease in the yellowness index.

Keywords: wine material, Port wine, Madera, thermal treatment, maturation, yellowness index, amino acids, sugars, tannin, sulfur dioxide.

References

1. Valouiko G. G. *Technology of grape wines*, 624 (Tavrida, Simferopol, 2001). (in Russ.).
2. Nilov V. I., Skurikhin I. M. *Chemistry of winemaking*, 354 (Food Industry, Moscow, 2004). (in Russ.).
3. Telegina T. A., Dovidyants S. B. Maillard reactions: amino-carbonyl interactions *in vivo* and melanoidins, *Progress in Biological Chemistry*, **35**, 229 (1995). (in Russ.).
4. Ostroukhova E. V., Khranchenkova I. V., Khilsky V. G. [and others] Objective criteria for maturity of ordinary fortified type wine materials, *Vine and Wine of Russia*, **5**, 22 (1999). (in Russ.).
5. *Collection of international methods for the analysis and evaluation of wines and musts* / under the general ed. N. A. Mehuzla, 320 (Food Industry, Moscow, 1993). (in Russ.).
6. Gerzhikova V. G. *Methods of Technochemical Control in Winemaking*, 2 ed., 304 (Tavrida, Simferopol, 2009). (in Russ.).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

- Абхаирова
Сусана Велишаевна** Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Республики Крым «Крымский инженерно-педагогический университет», кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры электромеханики и сварки, заместитель декана по учебной работе инженерно-технологического факультета, e-mail: sysana70@gmail.com
- Андреева
Оксана Андреевна** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», обучающаяся 4 курса кафедры экологии и зоологии
- Аристова
Надежда Ивановна** Государственное бюджетное учреждение Республики Крым «ННИИВиВ “Магарач”», кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела аналитических исследований и инновационных технологий, e-mail: akademik_n@mail.ru
- Бекирова
Тамилла Талиповна** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистр кафедры медико-биологических основ физической культуры
- Брановицкая
Татьяна Юрьевна** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры органической и биологической химии факультета биологии и химии, e-mail: tat.br@mail.ru
- Голуб
Анастасия Юрьевна** ФБУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Крым и городе федерального значения Севастополе», химик в санитарно-гигиенической лаборатории в г. Керчь и Ленинском районе
- Гришин
Юрий Владимирович** Государственное бюджетное учреждение Республики Крым «ННИИВиВ “Магарач”», младший научный сотрудник отдела аналитических исследований и инновационных технологий
- Дергаус
Илья Николаевич** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», обучающийся 2 курса магистратуры кафедры биохимии

Елкина Наталья Маратовна	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, преподаватель подготовительных курсов, e-mail: nataleiolkina@gmail.com
Задиранова Наталья Сергеевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», обучающаяся 4 курса кафедры ботаники и физиологии растений факультета биологии и химии, e-mail: zadiranovanata@mail.ru
Зайцев Георгий Павлович	Государственное бюджетное учреждение Республики Крым «ННИИВиВ “Магарач”», младший научный сотрудник отдела аналитических исследований и инновационных технологий, e-mail: gorg-83@mail.ru.
Казакова Вера Валентиновна	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент кафедры медицинской биологии
Кириллова Алла Викторовна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных и биофизики
Кобечинская Валентина Григорьевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии и зоологии
Колотилова Оксана Ивановна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры
Коношенко Светлана Владимировна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», доктор биологических наук, профессор кафедры биохимии
Крутиков Евгений Сергеевич	Медицинская академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», доктор медицинских наук, профессор, зав. кафедрой внутренних болезней

Наривончик Анна Валерьевна	АО «Завод “Фиолент”», инженер-технолог
Олейникова Валентина Сергеевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», магистр кафедры органической и биологической химии факультета биологии и химии, e-mail: 79787713604@mail.ru
Омельченко Светлана Олеговна	ГБОУ ДПО РК «Крымский республиканский институт постдипломного педагогического образования», кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры естественно-математического образования, e-mail: svet.omelchenko@mail.ru
Павленко Владимир Борисович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой общей психологии, e-mail: vpav55@gmail.com
Панов Денис Александрович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат химических наук, доцент кафедры общей и физической химии, e-mail: panovda@crimea.edu
Решетник Галина Васильевна	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и физиологии растений и биотехнологии, e-mail: levina.galya.60@mail.ru
Серов Алексей Валерьевич	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», обучающийся 1 курса факультета биологии и химии, e-mail: serov_aleks@mail.ru
Толстенко Дмитрий Павлович	Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В. И. Вернадского», доцент кафедры органической и биологической химии, кандидат технических наук, e-mail: tol-dim@mail.ru
Черноусова Инна Владимировна	Государственное бюджетное учреждение Республики Крым «ННИИВиВ “Магарач”», кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела аналитических исследований и инновационных технологий

- Эйсмонт
Евгения Владимировна** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ
ВО «Крымский федеральный университет имени
В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент
кафедры физиологии человека и животных и биофизики,
e-mail: evgenija.eismont@mail.ru
- Янцев
Александр Викторович** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ
ВО «Крымский федеральный университет имени
В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент
кафедры физиологии человека и животных и биофизики
- Ярмолюк
Наталья Сергеевна** Таврическая академия (структурное подразделение) ФГАОУ
ВО «Крымский федеральный университет имени
В. И. Вернадского», кандидат биологических наук, доцент
кафедры медико-биологических основ физической культуры

СОДЕРЖАНИЕ

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Андреева О. А., Кобечинская В. Г.**
МОЗАИЧНАЯ СТРУКТУРА СТЕПНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ РАВНИННОГО КРЫМА
ПРИ РАЗЛИЧНЫХ АНТРОПОГЕННЫХ НАГРУЗКАХ..... 3
- Бекирова Т. Т., Колотилова О. И., Ярмолюк Н. С.**
ВЫРАЖЕННОСТЬ МЕТЕОПАТОЛОГИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОРГАНИЗМА И ИХ
ВЛИЯНИЕ НА ФИЗИЧЕСКУЮ РАБОТОСПОСОБНОСТЬ 9
- Кириллова А. В., Янцев А. В.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТИМУЛЯЦИИ МЫШЦ СИНУСОИДАЛЬНЫМ
МОДУЛИРОВАННЫМ ТОКОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ЮНОШЕЙ
С ПАТОЛОГИЕЙ ДЕТСКОГО ЦЕРЕБРАЛЬНОГО ПАРАЛИЧА 14
- Коношенко С. В., Дергаус И. Н., Елкина Н. М., Крутиков Е. С., Казакова В. В.**
ПРОЦЕССЫ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ И АКТИВНОСТЬ
АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ В ЭРИТРОЦИТАХ ПРИ ОСТРОМ
ПИЕЛОНЕФРИТЕ..... 23
- Омельченко С. О.**
ОЦЕНКА МИКРОБНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТКАНЕЙ МОРСКИХ РЫБ 29
- Решетник Г. В., Задиранова Н. С., Серов А. В.**
АКТИВНОСТЬ АНТИОКСИДАНТНЫХ ФЕРМЕНТОВ ПРОРАСТАЮЩИХ СЕМЯН
ПШЕНИЦЫ (*TRITICUM AESTIVUM* L.) В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИТРАТА
СВИНЦА 37
- Эйсмонт Е. В., Павленко В. Б.**
ОСОБЕННОСТИ ВЫЗВАННЫХ И СВЯЗАННЫХ С СОБЫТИЕМ ЭЭГ-
ПОТЕНЦИАЛОВ У ДЕТЕЙ, ВОСПИТЫВАЮЩИХСЯ В ШКОЛЕ-ИНТЕРНАТЕ 47

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Абхаирова С. В.**
КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ С
3-МЕТИЛ-1-ФЕНИЛ-4-ФОРМИЛПИРАЗОЛ-5-ОНОМ 64
- Аристова Н. И., Черноусова И. В., Панов Д. А., Зайцев Г. П., Гришин Ю. В.**
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП ФЕНОЛЬНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ ВИНМАТЕРИАЛА ИЗ НОВЫХ КРАСНЫХ СОРТОВ ВИНОГРАДА
В УСЛОВИЯХ КРЫМА 78
- Олейникова В. С., Брановицкая Т. Ю.**
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРЕБНЕЙ ВИНОГРАДА В ПОЛУЧЕНИИ ВИНА 87
- Толстенко Д. П., Голуб А. Ю., Наривончик А. В.**
ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ПОКАЗАТЕЛЯ ЖЕЛТИЗНЫ В ХОДЕ
ТЕРМООБРАБОТКИ КРЕПЛЕННЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ..... 93
- СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ** 102
- СОДЕРЖАНИЕ** 106