



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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

- Солдатенко Е. М., Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Захаревич А. М.**
Термолиз как способ получения наночастиц меди 3
- Сорокина О. Н., Сумина Е. Г., Петракова А. В., Барышева С. В.**
Спектрофотометрическое определение суммарного содержания флавоноидов в лекарственных препаратах растительного происхождения 8
- Голец А. В., Гнеушев В. В., Скиданов Е. В., Казаринов И. А.**
Разработка электрохимического сенсора для мониторинга бактериального заражения воды 12
- Краснова Т. А., Амелин В. Г.** Исследование молекулярно-массового распределения полиметиленафталинсульфокислот методом матрично-активированной лазерной десорбции / ионизации 16
- Демина М. А., Бехтерева Е. М., Гаркушин И. К.** Исследование фазовых равновесий в стабильном пентатопе $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K | F, Cl, Br, MoO}_4$ 25
- Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Пысина М. В.** Цветометрическое определение α -аминокислот в смешанных растворах после электрофоретического разделения 30
- Погорелова Е. С., Макарова Н. М., Иванов Д. С.** Физико-химические параметры ионных ассоциатов тетрафенилбората и додецилсульфата натрия с солями тетраалкиламмония 34
- Кулапина О. И., Михайлова М. С., Кулапина Е. Г.** Ионметрическое определение цефуроксима и цефуроксим ацетата в биологических и лекарственных средах 40
- Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Евсеева О. С.** О катионном составе некоторых питьевых и природных вод 46

Биология

- Великов В. А.** Vir-обусловленный перенос производных плазмиды RSF1010 между агробактериями и энтеробактериями 51
- Давиденко О. Н., Невский С. А.** О принципах организации электронной базы данных «Растительный покров ООПТ Саратовской области» 58
- Степанов С. А., Ивлева М. В., Ильин Н. С., Касаткин М. Ю.**
Биологические особенности развития элементов продуктивности озимой пшеницы 63
- Спивак Н. А., Спивак В. А.** Особенности развития кроны однолетних саженцев яблони в зависимости от морфогенетического состояния прививаемых почек 70
- Алексеев Ю. Г.** К фауне пауков (Arachnida: Aranei). Новые и интересные находки из Ульяновской области 77
- Уткин Д. В., Ерохин П. С., Осина Н. А., Коннов Н. П.** Оценка фаголизательности штаммов холерных вибрионов с использованием атомно-силовой микроскопии 81

Экология

- Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В.** Структура и динамика потоков вещества и энергии, формируемых при вылете имаго гетеротопных насекомых через границу «вода – воздух» пойменных озёр р. Волга 85
- Ежова А. А., Андросова Н. К.** Сравнительный анализ зарубежного и российского опыта в сфере обращения с твердыми бытовыми отходами 94
- Аникин В. В., Сусарев С. В.** Эколого-таксономический анализ разноусых чешуекрылых (Lepidoptera: Macroheterocera, excl. Geometridae, Noctuidae) Мордовии 98
- Чернова Р. К., Погорелова Е. С., Паращенко И. И., Агеева Н. В.**
Определение содержания свинца в почвах г. Саратова методом рентгенофлуоресцентного анализа 108

Сведения об авторах

РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ

- Главный редактор**
Коссович Леонид Юрьевич
- Заместитель главного редактора**
Усанов Дмитрий Александрович
- Ответственный секретарь**
Клоков Василий Тихонович
- Члены редакционной коллегии**
Аврус Анатолий Ильич
Аксеновская Людмила Николаевна
Аникин Валерий Михайлович
Балаш Ольга Сергеевна
Бучко Ирина Юрьевна
Вениг Сергей Борисович
Волкова Елена Николаевна
Голуб Юрий Григорьевич
Захаров Андрей Михайлович
Ивченков Сергей Григорьевич
Комкова Галина Николаевна
Лебедева Ирина Владимировна
Левин Юрий Иванович
Макаров Владимир Зиновьевич
Монахов Сергей Юрьевич
Орлов Михаил Олегович
Прозоров Валерий Владимирович
Федотова Ольга Васильевна
Федорова Антонина Гавриловна
Черевичко Татьяна Викторовна
Шатилова Алла Валерьевна
Шляхтин Геннадий Викторович

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ
СЕРИИ

- Главный редактор**
Шляхтин Геннадий Викторович 63
- Заместитель главного редактора**
Федотова Ольга Васильевна 70
- Ответственный секретарь**
Глинская Елена Владимировна 77
- Члены редакционной коллегии**
Аникин Василий Викторович 81
Болдырев Владимир Александрович
Грибов Лев Александрович
Кашин Александр Степанович
Коннова Светлана Анатольевна
Кузьмина Раиса Ивановна
Муштакова Светлана Петровна 85
Розенберг Геннадий Самуилович
Чернова Римма Кузьминична
Шиповская Анна Борисовна 98

- Зарегистрировано**
в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций
Свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года 114



ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

Журнал принимает к публикации обще-теоретические, методические, дискуссионные, критические статьи, результаты исследований по всем научным направлениям.

К статье прилагаются сопроводительное письмо, внешняя рецензия и сведения об авторах: фамилии, имена и отчества (полностью), рабочий адрес, контактные телефоны, e-mail.

1. Рукописи объемом не более 1 печ. листа, не более 8 рисунков принимаются в редакцию в бумажном и электронном вариантах в 1 экз.:

а) бумажный вариант должен быть напечатан через один интервал шрифтом 14 пунктов. Рисунки выполняются на отдельных листах. Под рисунком указывается его номер, а внизу страницы – Ф.И.О. автора и название статьи. Подрисовочные подписи печатаются на отдельном листе и должны быть самодостаточными;

б) электронный вариант в формате Word пересылается по электронной почте. Рисунки представляются в виде отдельных файлов в формате TIFF, EPS, CDR или JPEG.

2. Требования к оформлению текста.

Последовательность предоставления материала: индекс УДК; название статьи, инициалы и фамилии авторов, аннотация и ключевые слова (на русском и английском языках); текст статьи; библиографический список; таблицы; рисунки; подписи к рисункам.

В библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте.

Зав. редакцией

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенёва Елена Анатольевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Верстка

Ковалёва Наталья Владимировна

Корректор

Крылова Елена Борисовна

Адрес редакции

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Издательство Саратовского университета

Тел.: (845-2) 52-26-89, 52-26-85

E-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Подписано в печать 18.09.2013.

Формат 60x84 1/8.

Усл. печ. л. 13,95 (15,0).

Тираж 500 экз. Заказ 49.

Отпечатано в типографии

Издательства Саратовского университета

© Саратовский государственный университет, 2013

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Soldatenko E. M., Doronin S. Yu., Chernova R. K., Zakharevich A. M.**
Termoliz as a Synthesis of Copper Nanoparticles 3
- Sorokina O. N., Sumina E. G., Petrakova A. V., Barysheva S. V.**
Spectrophotometric Analysis of the Total Contents of Flavonoids in Medical Phytopreparations 8
- Golets A. V., Gneushev V. V., Skidanov E. V., Kazarinov I. A.**
Design of an Electrochemical Sensor for Bacterial Water Contamination Monitoring 12
- Krasnova T. A., Amelin V. G.**
The Study of the Molecular Weight Distribution of Oligomers of Polymethylenenaphthalenesulfonic Acid Using Matrix-Assisted Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry 16
- Dyomina M. A., Behtereva E. M., Garkushin I. K.**
Study of Phase Equilibria in the Stable Pentatope LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr of Quinary Reciprocal System Li,K|F,Cl,Br,MoO₄ 25
- Selifonova E. I., Chernova R. K., Pysina M. V.**
Tsvetometrichesky Definition of α -amino Acids in the Mixed Solutions after Elektroforetichesky Divizion 30
- Pogorelova E. S., Makarova N. M., Ivanov D. S.**
Physical and Chemical Parameters of Ion Associates of Sodium Tetraphenylborate and Dodecylsulfate with Tetraalkylammonium Salts 34
- Kulapina O. I., Mikhailova M. S., Kulapina E. G.**
Ionometric Determination of Cefuroxime and Cefuroxime Axetil in Biological and Medical Treatment 40
- Selifonova E. I., Chernova R. K., Yevseyeva O. S.**
About Cationic Composition of Some Drinking and Natural Waters 46

Biology

- Velikov V. A.**
Vir-dependent Transfer of RSF1010-Derivatives between Agrobacterial and Enterobacterial Cells 51
- Davidenko O. N., Nevskiy S. A.**
About the Principles of Structure the Electronic Database «Vegetation Cover of Saratov Region Conservation Territories» 58
- Stepanov S. A., Ivleva M. V., Ilyin N. S., Kasatkin M. Yu.**
Biological Features of Development of Elements Efficiency of the Winter Wheat 63
- Spivak N. A., Spivak V. A.**
Features of Development of Krone of Annual Saplings of the Apple-tree Depending on the Morphogenetic Conditions of Imparted Buds 70
- Alekseenko Yu. G.**
To the Knowledge of the Spider Fauna (Aranei) of the Middle Volga Region. New and Interesting Records from the Ulyanovsk Area 77
- Utkin D. V., Erokhin P. S., Ossina N. A., Konnov N. P.**
Assessment of Phage Lysis of Cholera Vibrios Strains Using Atomic Force Microscopy 81

Ecology

- Demina I. V., Ermochin M. V., Polukonova N. V.**
Structure and Dynamics of Matter and Energy Flows by Heterotopic Insects Imago Emergence Across the «Water – Air» Surface of Lakes in Volga River Floodplain 85
- Ezhova A. A., Androsova N. K.**
Comparative Analysis of Domestic and Foreign Experience in the Field of Solid Waste Management 94
- Anikin V. V., Susarev S. V.**
Ecologo-Taxonomical Analysis Macroheterocera Moths (Lepidoptera: Macroheterocera, Excl. Geometridae, Noctuidae) of Mordovia 98
- Chernova R. K., Pogorelova E. S., Parashenko I. I., Ageeva N. V.**
The Lead Determination in Saratov Soil By XRF 108

Information about the Authors

114



ХИМИЯ

УДК: [546.05 + 542.42] : 546.56

ТЕРМОЛИЗ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Е. М. Солдатенко, С. Ю. Доронин, Р. К. Чернова, А. М. Захаревич

Саратовский государственный университет

E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

E-mail: zaharevicham@yandex.ru

Получены методом термолиза CuC_2O_4 в атмосфере CO_2 при $800\text{ }^\circ\text{C}$ кластеризованные наночастицы меди. С помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа MIRA 2 LMU установлен элементный состав кластеризованных наночастиц меди. Показано, что различие в составах синтезированного и коммерческого препаратов оксалата меди не оказывает принципиального влияния на характер образующихся кластеров с примесью наночастиц меди.

Ключевые слова: наночастицы меди, термолиз, биоцидные свойства.

Termoliz as a Synthesis of Copper Nanoparticles

Е. М. Soldatenko, S. Yu. Doronin, R. K. Chernova, A. M. Zakharevich

Clustered copper nanoparticles were obtained by thermolysis CuC_2O_4 in the CO_2 atmosphere at $800\text{ }^\circ\text{C}$. The elemental composition of clustered copper nanoparticles was set by field emission scanning electron microscope MIRA 2 LMU. It is shown that differences in the composition of the synthesized and commercial preparations of copper oxalate don't have significant impact on the nature of the clusters with a mixture of copper nanoparticles.

Key words: copper nanoparticles, termoliz, biocidal properties.

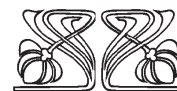
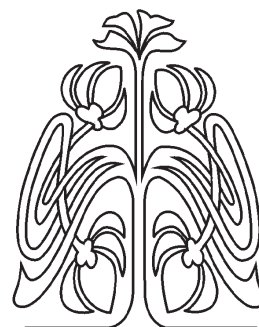
Наночастицы металлов в настоящее время широко исследуются и находят практическое применение в технике, химии, медицине [1–3]. Определяющими факторами при практическом применении наночастиц металлов являются их размер, форма, структура, стабильность и др. Комплекс указанных свойств наночастиц зависит прежде всего от способа получения.

Метод термолиза легко разлагающихся соединений металлов является одним из наиболее простых и доступных химических способов получения наночастиц.

В настоящей статье рассмотрены возможности разных вариантов термолиза как способа получения наночастиц меди с определенными физико-химическими параметрами.

Наиболее часто для этих целей применяется легко разлагающийся оксалат меди.

Условия термолиза и наличие добавок различного рода позволяют варьировать размер получаемых наночастиц меди. Так, авторы [4] показали, что путем разложения оксалата меди термохимическим восстановлением в присутствии трифенилфосфина и ПАВ (тритон X-100, твин-80 и додециламин) можно получить частицы диаметром от 8 до 20 нм в зависимости от используемого ПАВ. Комплексом современных физических методов исследования показано, что наночастицы меди имеют гранецентрированную кристаллическую форму.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Самый минимальный размер (8 нм) формируется в мицеллярной среде додециламина с выходом наночастиц 49%; в мицеллах тритона X-100 получены самые однородные с максимальным размером (20 нм) наночастицы меди и выходом 99%.

Авторы [5] проводили термохимическое разложение оксалата меди в присутствии олеиламина при температуре 140 °С в атмосфере аргона в течение 1 ч. Затем в раствор вводили 5 г трифенилфосфина при 240 °С до появления красноватой окраски раствора и выдерживали при указанной температуре 45 мин. Размер полученных наночастиц с кубической гранецентрированной кристаллической структурой составил 40 нм.

Авторами [6] исследовано термическое разложение оксалатов Cu, Co, Ni в интервале температур 260–365 °С. Показано, что в воздушной среде образуются оксиды, в то время как в среде собственных газообразных продуктов разложения образуются порошки металлов с примесью оксидов. Авторы указывают, что дисперсность продуктов термолиза зависит от размеров и характеристик кристаллов исходных оксалатов.

Термолиз оксалата Cu (II) под вакуумом и в среде воздуха, N₂, O₂ исследован в [7]. Разложение до металлической меди наблюдалось под вакуумом и в инертной атмосфере; в воздухе и среде O₂ образовывался оксид меди (II). Процессы носили экзотермический характер. Авторы также указывают, что важна подготовка оксалатов.

Равновесные процессы в системе Cu²⁺ - C₂O₄²⁻ - NH₃ - NH₄⁺ - H₂O в зависимости от pH исследованы в [8]. В кислых средах (pH < 5) ион меди непосредственно реагирует с C₂O₄²⁻ и морфология прекурсора медного порошка имеет форму «пирога». При pH > 5 разлагаются медно-аммиачные комплексы и морфология медного порошка имеет вид скопления палочкообразных форм (5.0 < pH < 8.0) и разбросанных палочкообразных форм (pH > 8).

Наночастицы меди с узким распределением по размерам (~5 нм) можно получить из ее комплексов с амфифилами простым отжигом с использованием гликолипидных трубок в качестве шаблонов. Частицы меди гранецентрированные, кристаллические [9].

Известен синтез наномеди в сверхкритическом метаноле (среда и восстановитель, P = 30 МПа, T = 150–400 °С). При 250 °С получена смесь металлической меди и оксидов (CuO, Cu₂O). На размер и строение частиц существенное влияние оказывает температурный фактор. Так, средний диаметр Cu-частиц, синтезированных при 400 °С, составлял 240±44 нм [9, 10].

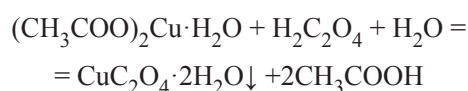
В работах [11, 12] описано получение медь-углеродных нанокомпозитов в условиях ИК-

пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и ацетата меди. Размеры наночастиц меди составили 15–20 нм и не зависели от температуры получения в интервале 300–600 °С. При T = 700–800 °С средний размер частиц увеличился до 40 нм с одновременным структурированием углеродной фазы.

Полученные нанокомпозиты представляют интерес как катализаторы и материалы с высокой электро- и теплопроводностью.

В работах [7, 13] указывалось, что на строение образующихся ультрадисперсных частиц меди оказывает влияние характер подготовки CuC₂O₄: степень чистоты и концентрация исходных реактантов (при синтезе, например, оксалата меди из солей меди и щавелевой кислоты), температура разложения оксалата меди, природа и способ подготовки посуды для термолиза и т. п.

В связи с этим нами исследовался термолиз двух препаратов оксалата меди, синтезированного согласно схеме:



и коммерческого.

Материалы и методы

Реагенты и аппаратура. Исходные вещества для синтеза оксалата меди: ацетат меди и щавелевая кислота (хч) соответствовали ГОСТ 5852-79 и ГОСТ 22180-76; в работе использовали также коммерческий оксалат меди (ч ТУ 6-09-09-86-82); спирт этиловый ректификационный (ГОСТ 5962-67); кислоту соляную (для аппарата Киппа) (техн. ГОСТ 857-95); кальций хлористый (техн. ГОСТ 450-77); лодочки фарфоровые (ГОСТ 9147-80); стеклянные стаканы мерные 22-го класса точности, вместимостью 100, 200, 250 мл (ГОСТ 1770-74); аппарат Киппа.

Синтез препарата оксалата меди проводили сливанием растворов 200 мл 0,2 М ацетата меди и 100 мл 0,5 М щавелевой кислоты при интенсивном перемешивании.

Осадок образовывался спустя 10–15 мин после сливания растворов; его центрифугировали, промывали этиловым спиртом и высушивали до постоянной массы. Перед термолизом предварительно препараты подвергались разной термической обработке: образец №1 – при T=105°С до постоянной массы, образец № 2 – при 115 °С. Коммерческий препарат также высушивался до постоянной массы при 105 °С (образец № 3) и при 115 °С (образец № 4).

Термолиз препаратов CuC₂O₄ проводили в постоянном токе оксида углерода. Порошки оксалата меди равномерно распределяли на



фарфоровых лодочках, которые предварительно обрабатывали азотной кислотой (1:1) и прокаливали до постоянной массы в муфельной печи при 800 °С. Лодочки с оксалатом меди помещали в

кварцевую трубку (рис. 1), соединенную с аппаратом Киппа (подготовленным для получения CO₂), поглотительными склянками с водой (абсорбция HCl) и прокаленным CaCl₂ (удаление влаги).

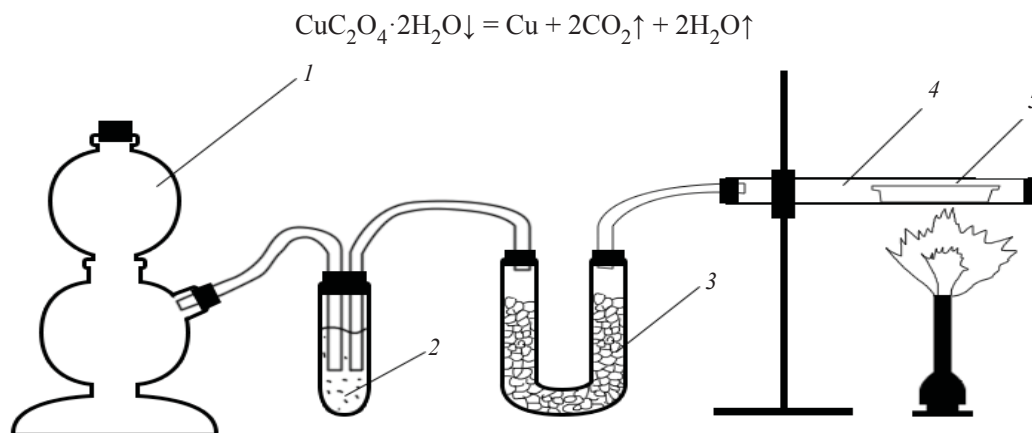


Рис. 1 . Схема установки для получения ультрадисперсной меди термолизом оксалата меди: 1 – аппарат Киппа; 2 – поглотительная склянка с водой; 3 – поглотительная склянка с прокаленным хлоридом кальция; 4 – кварцевая трубка; 5 – фарфоровая лодочка, заполненная оксалатом меди (II)

Исследование полученных наночастиц меди проводилось с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Разрешающая способность микроскопа достигает 1 нм, а чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10мм², что позволяет анализировать химические элементы от бериллия до плутония. Исследования проводились в режиме высокого вакуума. Химический элементный микроанализ проведен по областям при ускоряющем напряжении 20 кэВ, токе пучка 1 нА.

Получены изображения морфологии поверхности во вторичных электронах. Регистрация вторичных электронов дает высокое простран-

ственное разрешение. Электронные фотографии, представленные в данной работе, были получены с ускоряющим напряжением 30 кэВ, при увеличениях 500 000 и 200 000 крат, и областями видимого поля 0,66 и 1,653 мкм соответственно.

Результаты и их обсуждение

В указанных условиях получены отдельные наночастицы меди размером от 25 до ~60 нм и основная масса кластеризованных частиц – агломератов различных размеров от 100 и более нм (рис. 2). Элементный анализ проводили для наиболее крупных кластеров, как в отдельных точках, так и по площадям (рис. 3). В табл. 1 представлены результаты элементного анализа кластеров в указанных на рис. 3 точках.

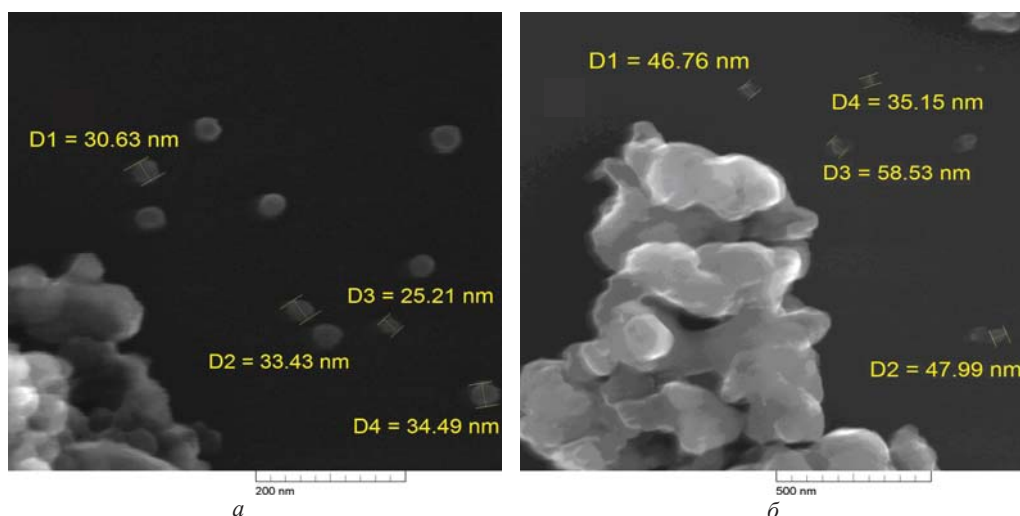


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц и агломератов, полученных термолизом препаратов оксалата меди: а – синтезированного, б – коммерческого

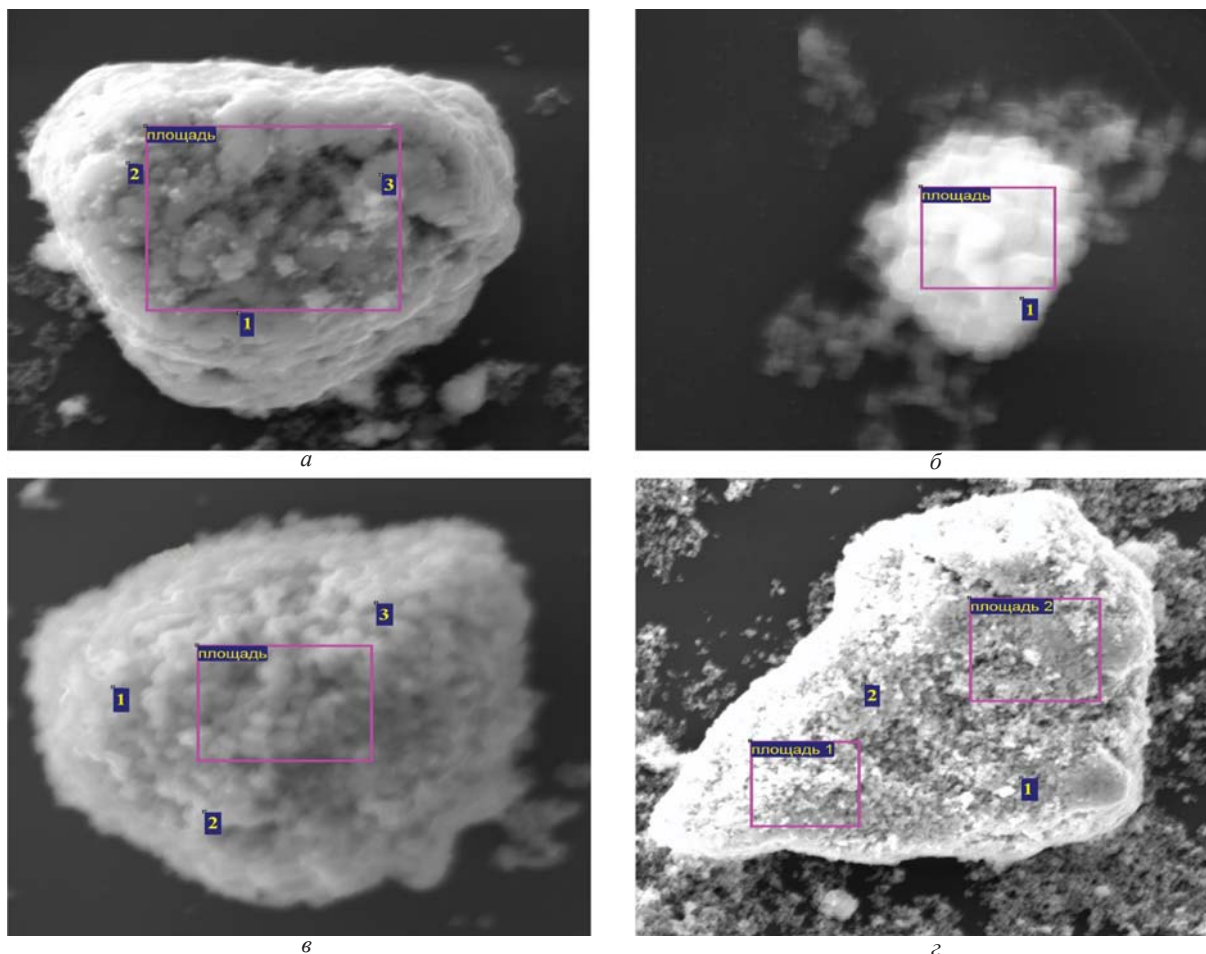


Рис. 3. Электронные микрофотографии медных кластеров, полученных термолизом синтезированного (*а* – образец № 1, *б* – образец № 2) и коммерческого (*в* – образец № 3, *г* – образец № 4) препаратов оксалата меди, с обозначенными участками (точки и площади) элементного анализа

Анализ данных табл. 1 свидетельствует о наличии в продуктах термолиза, кроме меди, следов хлора, а также углерода, кислорода и кремния (в коммерческом препарате). Примеси хлора незначительны (на уровне погрешности эксперимента), в то время как продукты термолиза коммерческого препарата CuC_2O_4 содержат значительные количества Si (см. табл. 1) (0,48–15,12%).

Наличие углерода во всех образцах варьирует от 2 до 9% при максимальном содержании в коммерческом препарате (образце №3), что свидетельствует о неполном его выгорании в указанных условиях.

Термолиз оксалата меди (800 °С) в среде CO_2 без дополнительных факторов позволяет получить в основном окисленные кластеризованные частицы меди. Установлено, что кластеризованные наночастицы меди неоднородны по своему составу и могут содержать наряду с наночастицами меди (от 84% до полного ее отсутствия), оксиды Cu_2O (от 16 до 100%) и небольшие количества CuO (до 1%) (см. табл. 1, табл. 2).

Таблица 1

Содержание элементов в отдельных точках кластеров (номера точек – на рис. 3)

Образец	Номер точки	Элемент, мас. %				
		C	O	Cl	Cu	Si
№ 1 (синт.) (рис. 3, <i>а</i>)	1	2,46	1,77	0,16	95,62	–
	2	9,72	11,28	0,42	78,59	–
	3	7,65	5,06	0,23	87,06	–
№ 2 (синт.) (рис. 3, <i>б</i>)	1	6,33	11,88	0,21	81,58	–
№ 3 (ком.) (рис. 3, <i>в</i>)	1	8,94	18,76	0,32	65,20	6,78
	2	6,42	12,52	0,29	65,65	15,12
	3	9,87	18,32	0,32	64,07	7,42
№ 4 (ком.) (рис. 3, <i>г</i>)	1	3,89	9,51	0,28	85,63	0,68
	2	4,23	11,23	0,28	83,79	0,48

Различие в составах синтезированных и коммерческих препаратов, а также их высушивание при 105 и 115 °С не оказало принципиального влияния на характер образующихся кластеризованных и отдельных наночастиц меди; в обоих



случаях образовывалась основная масса частично окисленных кластеризованных частиц (>100 нм) и отдельные наночастицы меди (25–60 нм).

Из табл. 1 следует, что содержание полученной кластеризованной меди после термолиза синтезированного препарата оксалата меди выше, чем в случае коммерческого. На характер образующихся частиц меди наличие примесей в коммерческом образце оксалата существенного влияния не оказало.

В табл. 2 приведена сравнительная характеристика усредненных результатов элементного анализа на площадях кластеров, указанных на рис. 3. Как следует из данных табл. 2, усредненные результаты по содержанию С, О, Си в продуктах термолиза неоднородны и варьируют соответственно в интервалах: 1,99–10,57%, 4,67–19,09%, 70,11–90,33%. Анализ элементов на площадках кластеров позволил выявить наличие случайных вкраплений (следов Ni) в отдельных конгломератах кластеров.

Таблица 2

Содержание элементов на усредненных площадях кластеров

Образец	Элемент, мас. %					
	C	O	Cl	Cu	Si	Ni
№ 1 (синт.) рис. 3, а	4,92	4,67	0,08	90,33	–	–
№ 2 (синт.) рис. 3, б	10,57	19,09	0,24	70,11	–	–
№ 3 (ком.) рис. 3, в	7,35	14,60	0,36	75,25	2,41	–
№ 4 (ком.) рис. 3, г	4,69 ¹	10,80 ¹	0,28 ¹	82,63 ¹	0,68 ¹	0,59 ¹
	1,99 ²	5,04 ²	0,28 ²	92,13 ²	0,48 ²	–

Примечание. Индексами 1 и 2 (образец № 4) указаны номера площадок.

Обобщение и анализ данных термолиза соединений меди [4–11] свидетельствует о возможности получения наночастиц меди различных размеров (от 5 до 240 нм) и кристаллической структуры с разным распределением по размерам. Для этого эффективно применение различных восстановителей, добавок дифильных веществ, варьирование температурного режима и атмосферы, в которой ведется процесс.

Следует заметить, что кластеризованные частицы меди, полученные в данной работе, устойчивы во времени и проявляют биологическую активность, подавляя развитие штамма *Staphylococcus aureus* [13], что представляет интерес

для дальнейшего исследования бактерицидных свойств кластеризованных частиц меди на других штаммах микроорганизмов и оценки перспектив применения в медицине.

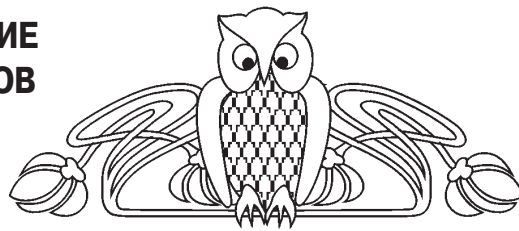
Список литературы

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., 2005. 416 с.
2. Сергеев Г. Б. Нанохимия. М., 2007. 336 с.
3. Егорова Е. М., Ревина А. А., Ростовицкова Т. Н., Киселева О. И. Бактерицидные и каталитические свойства стабильных металлических наночастиц в обратных мицеллах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42, № 5. С. 332–338.
4. Habibi M. H., Kamrani R., Mokhtari R. Fabrication and characterization of copper nanoparticles using thermal reduction: The effect of nonionic surfactants on size and yield of nanoparticles // Microchimica Acta. 2010. Vol. 171. P. 91–95.
5. Salavati-Niasari M., Davar F., Mir N. Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition // Polyhedron. 2008. Vol. 27, № 17. P. 3514–3518.
6. Пивоваров Д. А., Голубчикова Ю. Ю., Ильин А. П. Получение порошков металлов и их оксидов термическим разложением оксалатов Cu, Ni, Co // Изв. Томск. политех. ун-та. 2012. Т. 321, № 3. С. 11–16.
7. Broadbent D., Dollimore J., Dollimore D., Evans T. A. Kinetic study on the thermal decomposition of copper (II) oxalate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. Vol. 87. P. 161–166.
8. Fan Y., Zhang C., Zhan J., Wu J. Thermodynamic equilibrium calculation on preparation of copper oxalate precursor powder // Nonferrous Met. Soc. China. 2008. Vol. 18. P. 454–458.
9. Guajardo-Pacheco M. J., Morales-Sánchez J. E., Ruiz F., González-Hernández J. Synthesis of copper nanoparticles using soybeans as a chelant agent // Materials Letters. 2010. Vol. 64, № 12. P. 1361–1364.
10. Choi H., Veriansyah B., Kim J., Kim J.-D., Kang J. W. Continuous synthesis of metal nanoparticles in supercritical methanol // J. of Supercritical Fluids. 2010. Vol. 52, № 3. P. 285–291.
11. Дзидзигури Э. Л., Земцов Л. М., Карпачева Г. П., Муратов Д. Г., Сидорова Е. Н. Получение и структура металлуглеродных нанокомпозитов Cu-C // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5, № 9–10. С. 109–111.
12. Козлов В. В., Кожитов Л. В., Крапунин В. В., Карпачева Г. П., Скрылева Е. А. Перспективные свойства нанокомпозита Cu/C, полученного с помощью технологии ИК-отжига // Изв. высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2006. № 4. С. 43–46.
13. Доронин С. Ю., Чернова Р. К., Алипов В. В., Белоллицева Г. М., Лебедев М. С., Шановал О. Г. Синтез и бактерицидные свойства ультрадисперсного порошка меди // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 18–22.



УДК 543:535.243

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ФЛАВОНОИДОВ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ



О. Н. Сорокина, Е. Г. Сумина*, А. В. Петракова*, С. В. Барышева**

Саратовский государственный аграрный университет

E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

*Саратовский государственный университет

E-mail: SuminaEG@yandex.ru

**Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета

Спектрофотометрическим методом проведено определение суммарного содержания флавоноидов в лекарственных препаратах растительного происхождения. Выбраны оптимальные условия пробоподготовки и спектрофотометрирования.

Ключевые слова: спектрофотометрия, флавоноиды, рутин, кверцетин.

Spectrophotometric Analysis of the Total Contents of Flavonoids in Medical Phytopreparations

O. N. Sorokina, E. G. Sumina,
A. V. Petrakova, S. V. Barysheva

The total contents of flavonoids in medical phytopreparations were estimated spectrophotometrically. Optimal conditions of sampling and spectrophotometry were chosen.

Key words: spectrophotometry, flavonoids, rutin, quercetin.

Введение

Флавоноиды – полифенольные соединения, присутствующие в ряде растений. Их называют *натуральными биологическими модификаторами реакции* из-за способности изменять реакцию организма на аллергены, вирусы и канцерогены. Об этом говорят их противовоспалительные, антиаллергические, антивирусные и антиканцерогенные свойства. По антиоксидантной активности флавоноиды превосходят витамины С, Е и каротиноиды [1–3].

В растительных и фармацевтических объектах флавоноидные соединения в основном содержатся в виде смесей различных гликозидов, относящихся к разным классам полифенолов, что затрудняет выбор метода их определения и требует проведения системных исследований.

Анализ литературных данных показал, что с этой целью используют разнообразные хроматографические [4–8], электрохимические [8, 9], электрофоретические [4, 8] методы анализа. Наиболее простым и доступным является метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в

УФ- и видимой областях спектра, позволяющий определять суммарное содержание флавоноидов в исследуемых объектах [8, 10–12].

В связи с этим настоящая работа посвящена разработке спектрофотометрического определения суммы флавоноидов в некоторых лекарственных препаратах растительного происхождения.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования выбраны водно-спиртовые извлечения из следующих препаратов, содержащих флавоноиды: прополис – в виде водно-спиртовой настойки и сухого вещества, софора японская, шелуха лука. Пробоподготовка объектов осуществлялась согласно [11].

В качестве стандартов выбраны кверцетин и рутин (ч.д.а.), наиболее часто встречающиеся в растительных объектах. Стандартные растворы исследуемых флавоноидов в 95%-м этиловом спирте с концентрацией 1 мг/мл готовили по точной навеске. Рабочие спиртовые растворы готовили разбавлением стандартных и хранили в холодильнике не более 7 дней.

Исследования проводили методом спектрофотометрии на спектрофотометре «Shimadzu», Япония (кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см) и на фотоколориметре КФК-2 МП (стеклянные кюветы с толщиной слоя 1 см).

Результаты и их обсуждение

С целью выбора аналитической длины волны предварительно были получены УФ-спектры спиртовых растворов исследуемых экстрактов, а также стандартных образцов рутина и кверцетина в индивидуальном состоянии и с добавлением хлорида алюминия, вступающего в реакции комплексообразования с исследуемыми соединениями [10]. Спектры поглощения представлены на рис. 1, 2.

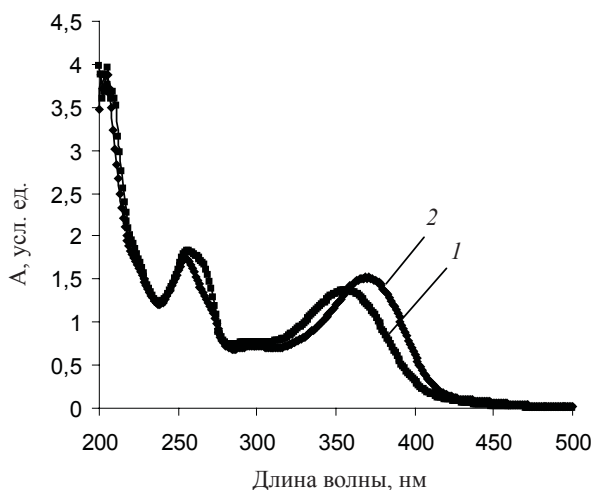


Рис. 1. УФ-спектры поглощения флавоноидов (раствор сравнения – дистиллированная вода): 1 – рутин, 2 – кверцетин; $C_R=50$ мкг/мл

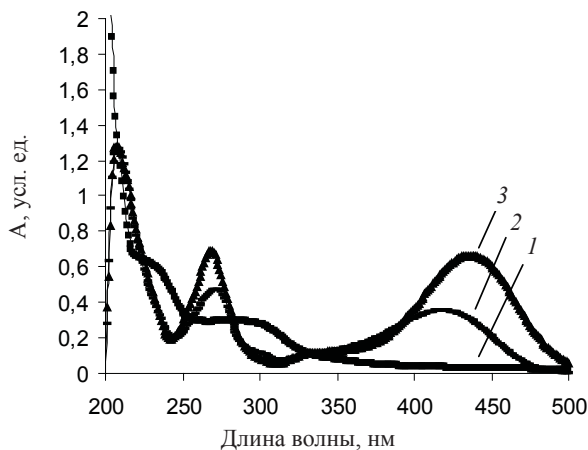


Рис. 2. УФ-спектры поглощения комплексов флавоноидов с хлоридом алюминия (раствор сравнения – водно-спиртовой раствор хлорида алюминия): 1 – хлорид алюминия, 5%-ный; 2 – комплексы рутина с Al (III); 3 – комплексы кверцетина с Al (III); $C_R=25$ мкг/мл

Анализ спектров показывает, что отсутствие поглощения $AlCl_3$ в области максимумов поглощения его комплексов с кверцетином и рутином позволяет использовать в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Из представленных данных также видно, что взаимодействие кверцетина и рутина с ионами алюминия приводит к bathochromic смещению на 66–67 нм максимумов поглощения исходных реагентов. Поскольку максимумы спектров поглощения кверцетина и рутина находятся в области 370 и 356 нм соответственно, а их комплексов с ионами алюминия при 437 и 422 нм – раздельное определение кверцетина и рутина невозможно. В связи с этим спектрофотометрический метод был использован для суммарного определения флавоноидов в пересчете на кверцетин или рутин. Вы-

бор стандартного вещества для количественного определения флавоноидов осуществляли с учетом близости спектров поглощения комплексов рутина и кверцетина с Al (III) и спектров поглощения комплексов флавоноидов, извлеченных из объектов. Такой подход, на наш взгляд, позволяет снизить погрешность определения при пересчете.

Исходные водно-спиртовые извлечения из растительных объектов в отсутствие хлорида алюминия не поглощают в области 400–450 нм, следовательно, не вносят погрешность в определение (рис. 3).

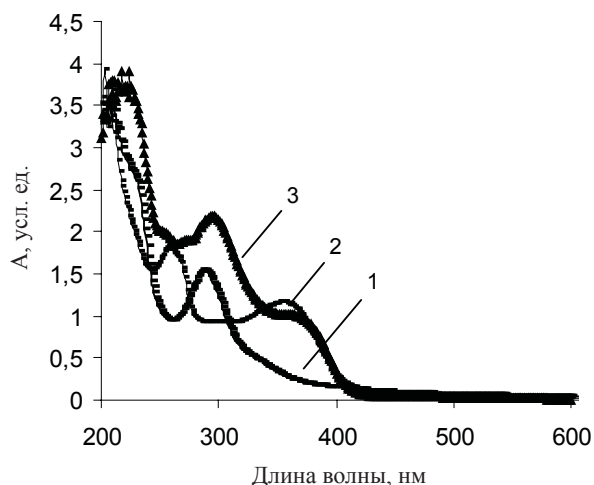


Рис. 3. УФ-спектры поглощения флавоноидов из растительного сырья (раствор сравнения – дистиллированная вода): 1 – прополис, 2 – шелуха лука, 3 – софора японская

Анализ данных на рис. 4 показывает, что максимумы спектров поглощения комплексов флавоноидов с Al (III) из водно-спиртовых экстрактов находятся при 413,5 нм для софоры японской; при 416,5 нм – для шелухи лука; при 430 нм – для прополиса. Следовательно, для пересчета содержания флавоноидов в первых двух объектах в качестве стандартного вещества использовали рутин, в последнем – кверцетин.

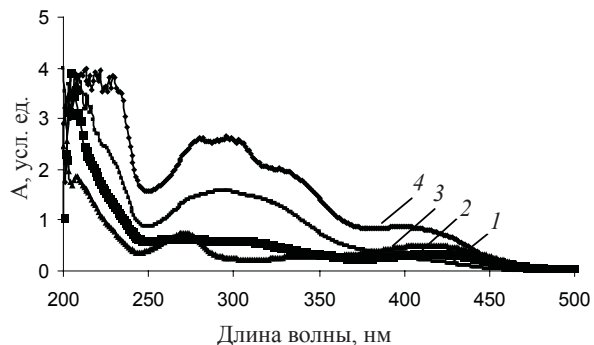


Рис. 4. УФ-спектры поглощения флавоноидов с Al (III) (раствор сравнения – дистиллированная вода): 1 – настойка прополиса, 2 – шелуха лука, 3 – софора японская, 4 – прополис (сухое вещество)



При выбранных оптимальных длинах волн для кверцетина (440 нм) и рутина (400 нм) были построены градуировочные графики, которые представлены на рис. 5, 6. Для рутина оптимальная длина волны 400 нм была выбрана вследствие того, что угол наклона градуировочного графика (характеризует чувствительность определения) при данной длине волны выше по сравнению с длиной волны, равной 440 нм.

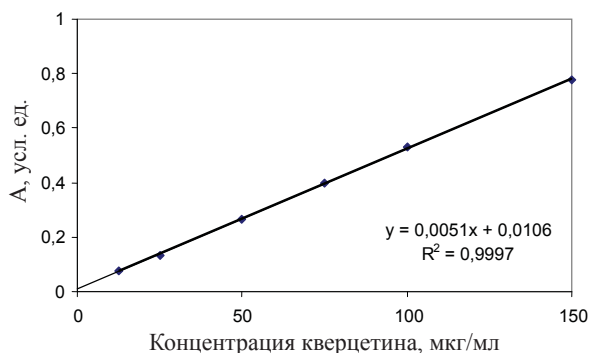


Рис. 5. Градуировочный график на кверцетин. $\lambda = 440$ нм. Раствор сравнения: водно-спиртовой раствор хлорида алюминия

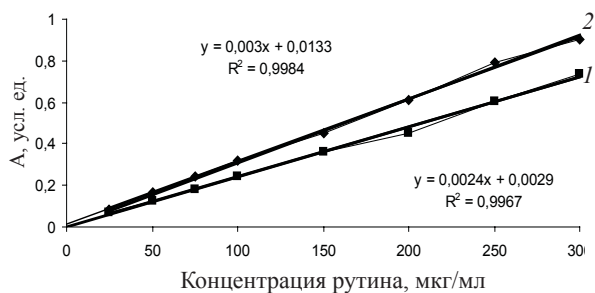


Рис. 6. Градуировочные графики на рутин: 1 – $\lambda = 440$ нм, 2 – $\lambda = 400$ нм. Раствор сравнения: водно-спиртовой раствор хлорида алюминия

Полученные зависимости линейны в интервале определяемых содержаний кверцетина 12,5–150 мкг/мл, рутин – 25–300 мкг/мл.

Контроль правильности проводили методом «введено-найдено» (табл. 1, 2). Значения S_r при определении кверцетина не превышают 0,017, рутин – 0,008; значения абсолютной погрешности измерения имеют как отрицательное, так и положительное отклонение от среднего значения, а значения относительной погрешности определения не превышают 4% для кверцетина и 2% – для рутина. Полученные результаты позволяют использовать данный метод для количественного определения суммарного содержания флавоноидов в пересчете на рутин или кверцетин.

Таблица 1
Результаты определения кверцетина методом «введено-найдено» ($n = 3, p = 0,95, t_{pf} = 4,13$)

Введено кверцетина, мкг	Найдено кверцетина, мкг	Метрологические характеристики		
		S_r	Δx	$\Delta x/x_{cp}, \%$
30	$29,2 \pm 0,9$	0,012	+0,8	3
40	$41,5 \pm 1,7$	0,017	-1,5	4
60	$58,5 \pm 2,3$	0,016	+1,5	4
90	$89,3 \pm 0,6$	0,002	+0,7	1

Таблица 2
Результаты определения рутина методом «введено-найдено» ($n = 3, p = 0,95, t_{pf} = 4,13$)

Введено рутина, мкг	Найдено рутина, мкг	Метрологические характеристики		
		S_r	Δx	$\Delta x/x_{cp}, \%$
90	$88,9 \pm 1,8$	0,007	+1,1	2
120	$122 \pm 2,9$	0,008	-2	2
180	$178,6 \pm 2,2$	0,004	+1,4	1

Количественное определение содержания суммы флавоноидов в исследуемом сырье проводили по одному из градуировочных графиков. Для контроля правильности использовали метод добавок. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Статистическая обработка результатов определения флавоноидов в растительных объектах ($n = 3, p = 0,95, t_{pf} = 4,13$)

Анализируемый образец	Найдено флавоноидов в пересчете на рутин, мкг/мл		S_r	$\Delta x/x_{cp}, \%$	Процентное содержание в сырье, %
	$X_{cp} \pm \Delta X$	пересчете на кверцетин, мкг/мл			
Софора японская	$126,6 \pm 5,9$	–	0,016	5	4
Шелуха лука	$90,3 \pm 4,8$	–	0,018	5	2,8
Прополис (сухое вещество)	–	$47,5 \pm 2,6$	0,019	6	1,5
Прополис (настойка)	–	$31,4 \pm 0,4$	0,003	1	0,8



Таблица 4

Правильность результатов анализа. Проверка методом стандартной добавки

Анализируемый объект	Найдено флавоноидов в пробе в пересчете на рутин, мкг	Добавка рутин, мкг		S _г
		Введено	Найдено	
Софора японская	158,3 ± 7,4	30	27,8 ± 2,9	0,036

Заключение

На основании полученных результатов разработана методика спектрофотометрического определения суммарного содержания флавоноидов в пересчете их содержания на рутин или кверцетин. Установлено, что в софоре японской содержание суммы флавоноидов (в пересчете на рутин) составляет 126,6±5,9 мкг/мл, в шелухе лука – 90,3±4,8 мкг/мл, в прополисе (сухое вещество) – 47,5±2,6 мкг/мл (в пересчете на кверцетин), в прополисе (настойка) – 31,4±0,4. Правильность определения контролировали методом стандартной добавки. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,04.

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

Список литературы

1. Запрометов М. Н. Основы биохимии фенольных соединений. М., 1974. 203 с.
2. Федосеева А. А., Лебедкова О. С., Каниболоцкая Л. В. Антиоксидантная активность настоев чая // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 123–127.
3. Коноплева М. М. Фармакогнозия : природные биологически активные вещества. Витебск, 2007. 273 с.
4. Карцова Л. А., Алексеева А. В. Хроматографические и электрофоретические методы определения полифенольных соединений // Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 11. С. 1126–1136.
5. Ванидзе М. Р., Каландия А. Г., Шалашвили А. Г. Флавоноидные соединения плодов фейхоа // Химия растительного сырья. 2009. № 3. С. 103–108.
6. Маркарян А. А., Абрамов А. А. Хроматографическое изучение фенольного состава сухого экстракта «Нефрофит» // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2003. Т. 44, № 5. С. 356–360.
7. Темердашев З. А., Фролова Н. А., Колычев И. А. Определение фенольных соединений в лекарственных растениях методом обращенно-фазовой ВЭЖХ // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 417–424.
8. Дмитриенко В. А., Кудринская В. А., Апяри В. В. Методы выделения, конденсирования и определения кверцетина // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 4. С. 340–353.
9. Зиятдинова Г. К., Будников Г. К. Определение флавонолов в фармпрепаратах методом вольтамперометрии // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39, № 10. С. 54–56.
10. Бекетов Е. В., Абрамов А. А., Нестерова О. В. Идентификация и количественная оценка флавоноидов в плодах черемухи обыкновенной // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2005. Т. 46, № 4 С. 259–262.
11. Бубенчиков Р. А., Дроздова И. Л. Флавоноиды фиалки трехцветной // Фармацевтическая химия и фармакогнозия. 2004. № 2. С. 11–12.
12. Жукова О. Л., Абрамов А. А., Даргаева Т. Д. Изучение фенольного состава подземных органов сабельника болотного // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2006. Т. 47, № 5. С. 342–345.



УДК 543.54; 628.31

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА БАКТЕРИАЛЬНОГО ЗАРАЖЕНИЯ ВОДЫ



А. В. Голец, В. В. Гнеушев*, Е. В. Скиданов, И. А. Казаринов*

ООО НПП «ЛИССКОН», Саратов

E-mail: ag707@inbox.ru

*Саратовский государственный университет

E-mail: vvgg@inbox.ru

Разработана автоматизированная система одновременного обеззараживания воды и контроля эффективности этого процесса, состоящая из бактерицидного фильтра и иономера с йодидселективным электродом. Основным техническим преимуществом разработанного сенсора является его двойное назначение: обеззараживание воды и контроль эффективности этого процесса, полная автоматизация измерений – управление осуществляется с помощью ПЭВМ.

Ключевые слова: бактерицидный фильтр, йодидселективный электрод, потенциометрия, электрохимический сенсор.

Design of an Electrochemical Sensor for Bacterial Water Contamination Monitoring

A. V. Golets, V. V. Gneushev, E. V. Skidanov, I. A. Kazarinov

An automated system of simultaneous water disinfection and microbial control has been designed, consisting of a bactericidal filter and an ionomer with an iodide-selective electrode. The main technical advantage of the designed sensor is its dual purpose: water disinfection and the efficiency control over this process, the full automation of all measurements (management is carried out by means of a PC).

Keywords: bactericidal filter, iodide-selective electrode, potentiometry, electrochemical sensor.

В настоящее время общепринятыми для обеззараживания водных растворов являются способы, связанные с добавлением в загрязненную среду свободных окислителей, например Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_3 , и др. [1, 2]. Сотрудниками ООО НПП «ЛИССКОН» был предложен способ приготовления бактерицида [3] на основе ионообменной смолы, содержащей в активных центрах четвертичные атомы азота, насыщенные соединениями йода, работающего по принципу «дезинфекция по сигналу». При взаимодействии инфицированного раствора с бактерицидом последний порционно выделяет положительно заряженный йод-радикал, который нейтрализует отрицательный заряд клеток, приводя к их гибели. При этом в водной среде накапливается пропорциональное количеству микробных клеток количество йодид-ионов.

В работе [4] установлена корреляция между количеством бактерий в инфицированных водных средах и концентрацией йодид-ионов, образую-

щихся в обеззараженной при помощи бактерицида воде. Поэтому целью настоящей работы явилась разработка электрохимического сенсора для определения бактериального заражения воды, представляющего собой систему из бактерицидного фильтра и иономера с йодидселективным электродом.

Поскольку результаты данной работы являются основой для определения бактериального заражения воды в производственных условиях, то в качестве метода определения концентрации йодид-ионов и, соответственно концентрации бактериальных клеток, был выбран метод прямой потенциометрии с применением йодидселективных электродов, который отличается своей экспрессностью, простотой в исполнении, может быть реализован в проточных условиях [4].

Потенциометрические измерения выполняли на цифровом иономере ИПЛ-101, совместимом с персональным компьютером (ПК). Индикаторным электродом служил йодидселективный электрод «Элит-281», являющийся первичным преобразователем активности йодид-ионов в электродвижущую силу. В качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод производства «Аквилон».

Калибровку йодидселективного электрода в единицах концентрации проводили по стандартным растворам йодида калия с добавлением буферного раствора (БРОИС) для регулирования общей ионной силы в порядке возрастания концентрации стандартных растворов. Раствором БРОИС являлся раствор NaNO_3 концентрации 0,1 моль/л. Соотношение стандартного раствора и раствора БРОИС – 1:10. Применение этих растворов позволяет проводить измерения при постоянной ионной силе равной 0,99.

Объектами данного исследования являлись водные бактериальные суспензии *Escherichia coli* (*E. coli*). Результаты проводимых исследований можно распространить на все возможные типы микроорганизмов, которые жизнеспособны в водной среде, так как *E. coli* является своеобразным



индикатором микробиологического заражения воды [5]. Использовали штамм К-12 *E. coli* из набора Фредерика музея микроорганизмов кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского госуниверситета. Бактерии культивировали на поверхности плотной питательной среды общего назначения (ГРМ-агар). Исследуемый штамм засекали в пробирку со скошенным агаром и инкубировали в течение 24 ч перед началом эксперимента при температуре 37 °С. При проведении исследований очень важным фактором являлся точный учет микроорганизмов в единице объема, поэтому перед инфицированием водных сред проводилось определение количества клеток *E. coli* методом мембранных фильтров [6].

Степень микробиологической очистки воды определялась методом контрольного рассева с последующим подсчетом образующихся колоний.

Инфицированные водные среды с точным содержанием микроорганизмов *E. coli* в единице

объема пропускали через бактерицидные фильтры производства ООО НПП «ЛИССКОН» [3].

Описание определителя бактериального заражения и принципа его работы

На рис. 1 представлена схема определителя бактериального заражения воды (ОБЗВ), состоящую из гидросхемы, включающей ячейку проточного типа (Яч), емкость для калибровочного раствора (Е1), емкость для буферного раствора (БФ1), емкость для слива, бактерицидный фильтр (Ф1), угольный фильтр (Ф2) и систему трубопроводов с краном (КР1), электромагнитными клапанами (К1, К2, К3, К4, К5, К6) и дросселями ДР1 и ДР2, а также измерительно-управляющую систему из иономера ИПЛ-101 (ИМ), управляющего контроллера (PLC) и персонального компьютера (ПЭВМ), подключаемого при необходимости настройки параметров ОБЗВ и записи временных характеристик процесса измерения бактериального заражения.

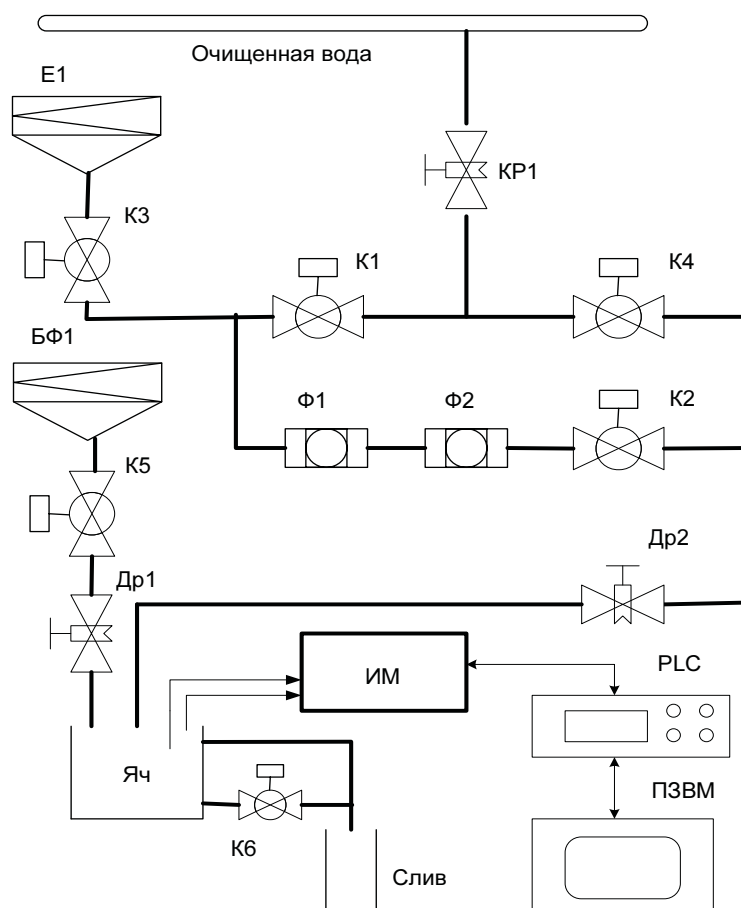


Рис. 1. Блок-схема определителя бактериального заражения воды: PLC – управляющий контроллер; ПЭВМ – персональный компьютер; Яч – ячейка проточного типа; Е1 – емкость для калибровочного раствора; БФ1 – емкость для буферного раствора; Ф1 – бактерицидный фильтр; Ф2 – угольный фильтр; КР1 – система трубопроводов с краном; К1-К6 – электромагнитные клапаны; ДР1 и ДР2 – дроссели; ИМ – иономер ИПЛ-101



Базовый комплект ОБЗВ составляют следующие основные узлы:

- блок контроля и управления (PLC) с дисплеем и кнопками управления;
- блок гидросхемы.

Дополнительно для настройки конфигурации объекта, получения данных о рХ, температуре воды, состоянии клапанов и управления ОБЗВ разработана программа для связи ПЭВМ и PLC.

Центральным звеном ОБЗВ является контроллер фирмы ICP 18410//DOS7/256 (PLC), в котором расположен модуль вывода релейных сигналов с восемью парами нормально открытых контактов (НО), предназначенный для управления режимом работы ОБЗВ путем подачи питающего напряжения для переключения электромагнитных клапанов К1 – К6 в соответствующие положения. В постоянном запоминающем устройстве (ПЗУ) контроллера прошита программа управления ОБЗВ. PLC предназначен для программного сбора кодированной информации, ее обработки, хранения, ведения текущего времени, а также обмена кодированной информацией с ПЭВМ и управления с ПЭВМ через PLC режимами ОБЗВ.

На корпусе контроллера имеются соединители для двух COM портов и питания процессора. Электрические связи контроллера с датчиками и электроуправляемыми исполнительными устройствами организованы через клеммный соединитель внутри PLC.

Обмен последовательно кодированной информацией ПЭВМ и иономером контроллер производит по интерфейсу RS-232, используя разъемы COM1 и COM3. Подключение ПЭВМ

к COM1 дает возможность использовать ОБЗВ и ПЭВМ в качестве оперативного отладочного комплекса при пусконаладке системы регулирования вновь создаваемого объекта управления, для чтения данных и управления ОБЗВ. Через порт COM1 осуществляется программирование контроллера.

Базовое программное обеспечение позволяет выполнить следующие функции:

- тестирование и инициализацию устройств;
- прием информации от аналоговых датчиков (иономер);
- хранение аналоговых данных;
- выдачу управляющих сигналов на электромагнитные клапаны;
- отслеживание аварийной ситуации и нарушений технологического процесса;
- обмен информацией модуля программы управления ОБЗВ с ПЭВМ для настройки и управления ОБЗВ.

Гидросхема прибора представляет собой систему трубопроводов, кранов, клапанов и емкостей, необходимых для обеспечения работы измерительного каскада, состоящего из бактерицидного фильтра, очистительного угольного фильтра, измерительной ячейки с электродами (измерительным – йодидселективным и сравнения – хлоридсеребряным) и устройством температурной компенсации, а также иономера ИПЛ-101.

Гидросхема может функционировать в режимах: «промывка», «калибровка» и «рабочий». Направление водных потоков и состояние элементов гидросхемы при работе в различных режимах показана на рис. 2.

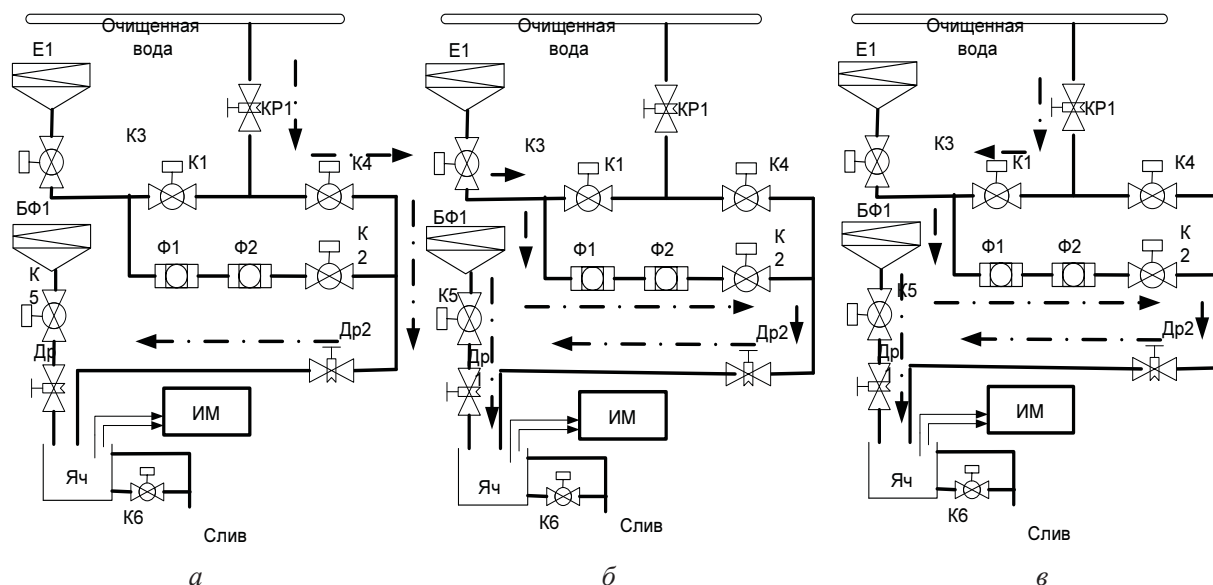


Рис. 2. Гидросхема определителя бактериального заражения воды. Режимы работы: а – «промывка»; б – «калибровка»; в – «рабочий»



Режим «промывка» предназначен для отмывки ячейки от растворов предыдущих измерений. Режим «калибровка» предназначен для проверки работоспособности электродов и уточнения установок в программе измерения. Режим «рабочий» – это измерение степени бактериального заражения воды, пропорционального содержанию йодид-ионов.

Для проведения калибровки йодидселективного электрода по йодид-ионам из емкости Е1 через электромагнитные клапаны К3, К1, К4, дроссель Др2 в ячейку подавался стандарт-

ный раствор йодида калия, а из емкости БФ1 через клапан К5 и дроссель Др1 – буферный раствор БРОИС в нужном соотношении. Градуировочный график зависимости ЭДС ячейки от концентрации йодид-ионов представлен на рис. 3.

Зависимость потенциала йодидселективного электрода от концентрации йодида калия аппроксимируется в широком интервале концентраций (от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л) прямой линией с угловым наклоном, близким к теоретическому ($dE/dlgC = 58$ мВ).

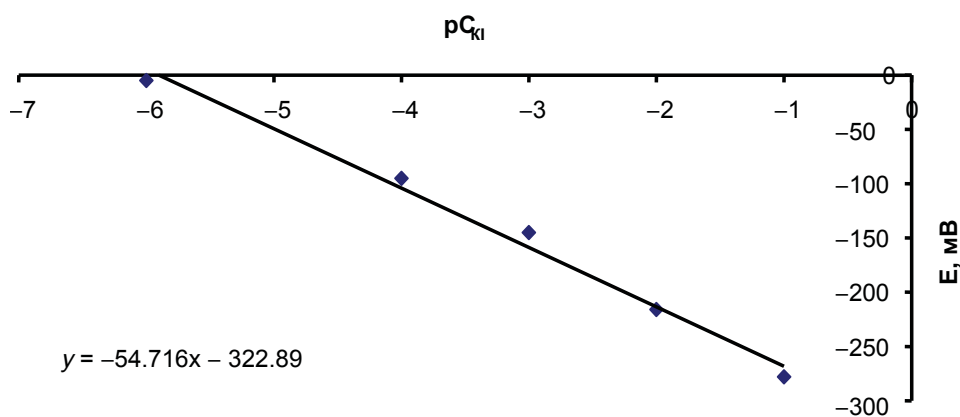


Рис. 3. Градуировочный график йодидселективного электрода, полученный при пропускании стандартных растворов KI (с добавлением БРОИС) через проточную ячейку

Для определения концентрации микробных клеток в воде через кран КР1, электромагнитный клапан К1, через бактерицидный Ф1 и угольный Ф2 фильтры, электромагнитный клапан К2 и дроссель Др2 инфицированная вода с различным содержанием клеток *E.coli* подавались в ячейку, в которой по величине потенциала йодидселективного электрода

(следовательно, по концентрации йодид-ионов) определялась концентрация микробных клеток в воде. В таблице приведены результаты определения потенциала йодид-селективного электрода в проточной ячейке, через которую пропущена инфицированная бактериальными клетками *E.coli* вода с различным содержанием клеток.

Корреляция между количеством клеток *E.coli* в инфицированной воде, потенциалом йодидселективного электрода и концентрацией йодид-ионов в воде, пропущенной через бактерицид

Концентрация клеток в воде, м.т./см ³	Потенциал йодидселективного электрода, мВ	Концентрация йодид-ионов в пропущенной через бактерицид воде, моль/л (pC_{I^-})
1000	-152 ± 4	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (3.0)
100	-128 ± 2	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (4.0)
50	-82 ± 2	$0.63 \cdot 10^{-4}$ (4.2)
40	-73 ± 2	$0.50 \cdot 10^{-4}$ (4.3)

Таким образом, установлена количественная корреляция взаимосвязи между изменением потенциала рабочего йодидселективного электрода и концентрацией бактерий в проточной системе. Значение потенциала йодид-селективного электрода устанавливается в течение 1–2 мин и не изменя-

ется во времени при протекании инфицированной воды через ячейку. Как видно, данная система обладает хорошей чувствительностью, т.е. позволяет вести количественное определение бактериального заражения воды вплоть до значений, соответствующих стандартам по питьевой воде [7].



Список литературы

1. Технические записки по проблемам воды. М. : Стройиздат, 1983. Т. 1. 429 с.
2. Howard B., Hollowell J. Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose // Environ. Health Perspect. 2000. Vol. 108, № 8. P. 679–684.
3. Пат. 2213063 Рос. Федерация, МПК C02F1/50, A61L2/16, A01N33/14, C02F103:04. Способ приготовления бактерицида / Голец А. В., Скиданов Е. В. Оpubл. 27.09.03.
4. Голец А. В., Скиданов Е. В., Казаринов И. А. Определение бактериального заражения воды потенциометрическим способом // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 2. С. 35–40.
5. Мидгли Д., Торренс К. Потенциометрический анализ воды. М. : Мир, 1980. 400 с.
6. Нетрусов А. И. Практикум по микробиологии. М. : АСАДЕМА, 2005. 603 с.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., 2001.

УДК 543.51, 543.631, 547.269.31

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДОМ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ / ИОНИЗАЦИИ

Т. А. Краснова^{1,2}, В. Г. Амелин¹

¹Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru

²ООО «Торговый дом СУПЕРГЛАСТ», г. Владимир



Рассмотрена возможность применения метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным масс-анализатором для определения молекулярно-массового распределения олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот. Найдены оптимальные условия определения молекулярно-массового распределения: матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота, допант – нитрат цезия. Представлены результаты определения молекулярно-массового распределения промышленных образцов смеси олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот, а также результаты оценки их потребительских свойств (использование в качестве пластификатора материалов на основе портландцемента). Показана возможность предварительной оценки свойств продукта по параметрам молекулярно-массового распределения.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, молекулярно-массовое распределение, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, полиметиленафталинсульфоновая кислота.

The Study of the Molecular Weight Distribution of Oligomers of Polymethylenaphthalenesulfonic Acid Using Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry

T. A. Krasnova, V. G. Amelin

The possibility of application of the MALDI-TOF method for determination of molecular weight distribution of a mixture of oligomers of polymethylenaphthalenesulfonic acid is considered. The optimal conditions for determination of molecular weight distribution of said mixture are found: the using of α -cyano-4-hydroxycinnamic acid as

a matrix, and as a cationization agent - cesium nitrate. The results of determination of molecular weight distribution of industrial samples of polymethylenaphthalenesulfonic acid, and also results of an assessment of their consumer properties (use as plasticizer for materials based on a portland cement) are provided. Possibility of a preliminary estimate of properties of a product on parameters of molecular weight distribution is shown.

Key words: mass spectrometry, molecular weight distribution, matrix-assisted laser desorption / ionization, polymethylenaphthalenesulfonic acid.

Введение

Производство, модификация и защита строительных материалов требует применения широкого ассортимента различных химических модификаторов [1]. Одним из наиболее распространенных модификаторов строительных материалов на основе портландцемента является смесь олигомеров полиметиленафталинсульфонатов натрия с числом звеньев в молекуле от 2 до 25 – «Пластификатор С-3» (рис. 1).

Производство пластификатора С-3 ведут в несколько стадий, включающих сульфирование нафталина с получением β -нафталинсульфоокислоты и поликонденсацию полученной кислоты с формальдегидом. Именно стадии сульфирования и поликонденсации определяют молекулярно-массовое распределение синтеза

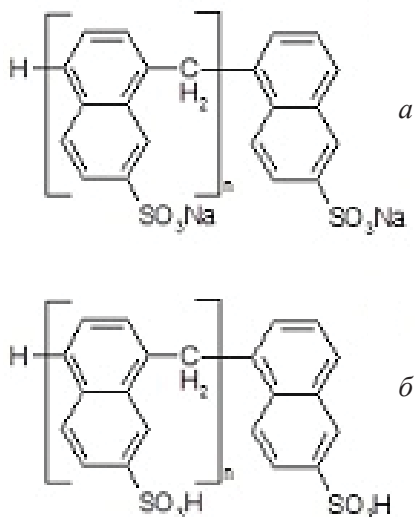


Рис. 1. Полиметиленнафталинсульфонат натрия (а) и полиметиленнафталин-сульфоновая кислота (б)

руемых олигомеров. Известно, что потребительские свойства модификаторов на основе полиметиленнафталинсульфонатов натрия (ПМНС) и их стабильность в значительной степени зависят от молекулярно-массового распределения (ММР) олигомеров [1]. Так, легкие фракции ПМНС ($n = 2 - 4$) увеличивают воздухоудерживание в композитном материале, а тяжелые фракции с $n = 18 - 25$ негативно влияют на прочность строительных материалов. Оптимальное соотношение фракций ПМНС, обеспечивающее высокие потребительские свойства модификатора, составляют 15 – 25% легких ($n = 2 - 4$), 65–75% средних ($n = 5 - 16$) и до 10% тяжелых фракций с $n = 17 - 25$ [1]. Даже незначительные ошибки и неточности в технологическом процессе производства ПМНС могут привести к выпуску некачественной продукции и, в конечном итоге, к снижению всех эксплуатационных характеристик ответственных конструкций, изготовленных из строительных материалов на основе портландцемента.

В нормативных документах [2, 3], контролирующая производство и применение пластификатора С-3 нет методов оценки ММР смеси олигомеров ПМНС. В качестве рекомендательных существуют методы, предложенные НИИЖБ еще в 1984 г. при введении в работу первых промышленных установок по производству добавки [4]. Олигомерный состав пластификатора С-3 предлагалось определять методом тонкослойной хроматографии. Однако такой метод не позволяет в полной мере оценить свойства выпускаемой продукции. Кроме того, продолжительность анализа составляет около 5 ч, а контроль потребительских свойств модифи-

катора, таких как пластифицирующая способность, влияние на воздухоудерживание бетонной смеси, влияние на прочность и долговечность бетона, помимо своей высокой трудоемкости и материалоемкости, длится от 28 суток до 365 дней с учетом обязательного контроля прочности строительного материала [4].

Одним из развивающихся методов исследования синтетических полимеров является масс-спектрометрия с матрично-активированной лазерной диссоциацией / ионизацией (МАЛДИ) в сочетании с времяпролетным масс-анализатором. В данной работе рассмотрена возможность применения метода МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором для исследования молекулярно-массового распределения ПМНС.

Экспериментальная часть

В работе использовали масс-спектрометр МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором Autoflex III smartbeam (Bruker Daltonic, Германия). Использовали режим работы с рефлекторным для положительных и отрицательных ионов, основные параметры анализа: ультрафиолетовый азотный лазер с длиной волны 337 нм, длина импульса 3 нс, мощность лазерного излучения $10^6 - 10^7$ Вт/см². Применяли автоматическое подавление сигналов массой до 400 Да. Анализ спектров проводили с использованием программы Flex Analysis ver. 3.3 (Bruker Daltonic, Германия).

В работе использовали водно-ацетонитрильные растворы α -циано-4-гидроксикоричной, 2,5-дигидроксibenзойной и синапиновой кислоты с концентрациями 10, 20 и 30 г/л, водные растворы 5 г/л нитратов цезия, лития и рубидия. В качестве аналита использовали «Пластификатор С-3» (ООО «Компонент», г. Владимир). Пробы для исследования ММР отбирали до нейтрализации продукта, полученного путем конденсации β -нафталинсульфоокислоты и формальдегида и представляющего смесь олигомеров полиметиленнафталинсульфоокислот (ПМНСк). Использовали 0,1, 0,5, 1 и 2 г/л водно-ацетонитрильные (1:1) растворы ПМНСк. Матрицу, аналит и раствор соли смешивали в объемном соотношении 2:2:1 и 1 мкл полученной смеси наносили на поверхность стандартной мишени на стальной подложке.

Для изучения молекулярно-массового распределения ПМНСк использовали среднечисловую (M_n), средневесовую (M_w) молекулярные массы и показатель полидисперсности (ПД), который характеризует ширину ММР. Эти величины рассчитывали из масс-спектров, используя



значения масс M_i и интенсивностей пиков N_i i -х олигомеров (где $i = n = 2 - 23$) [5–7]:

$$M_n = \sum(N_i M_i) / \sum N_i, \quad (1)$$

$$M_w = \sum(N_i M_i^2) / \sum(N_i M_i), \quad (2)$$

$$\text{ПД} = M_w / M_n. \quad (3)$$

При определении параметров ММР для каждого промышленного образца проводили три параллельных определения. Относительные стандартные отклонения (s_r), характеризующие воспроизводимость, оценивали по формуле:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum(M_i - \bar{M})^2}{m - 1}} / \bar{M}, \quad (4)$$

где \bar{M} – среднее значение среднечисловой или средневесовой молекулярной массы; m – количество параллельных определений.

В качестве стандарта использовали промышленный образец пластификатора до нейтрализации (образец 33) с установленным ММР методом ТСХ [3] (20% олигомеров с $n = 2 - 4$ и 80% олигомеров с $n \geq 5$).

Результаты и их обсуждение

С учетом литературных данных [6–8] для исследования ММР ПМНСк в качестве матриц использовали α -циано-4-гидроксикоричную, 2,5-дигидроксibenзойную и синапиновую кислоты. Оптимальные соотношения компонентов для каждой матрицы, ее концентрации и аналита выбраны исходя из наличия на полученных спектрах пиков ионов олигомеров с максимальным числом звеньев. Установлено, что оптимальное соотношение (по объему) матрица – аналит составило 1:1 при концентрации матрицы 20 г/л и аналита 0.1 г/л. Для всех указанных матриц при регистрации спектров отрицательных ионов наблюдали хорошо разрешенные пики ионов, но не удалось установить наличие олигомеров с молекулярной массой более 2200 Да (рис. 2, 3, 4, табл. 1). В спектрах наблюдается наибольшая интенсивность у ионов с $n = 2 - 6$ (легкая и средняя фракции), при этом пики ионов олигомеров с $n = 11 - 20$ (тяжелые фракции) не регистрируются. При регистрации спектров положительных ионов картина практически не меняется.

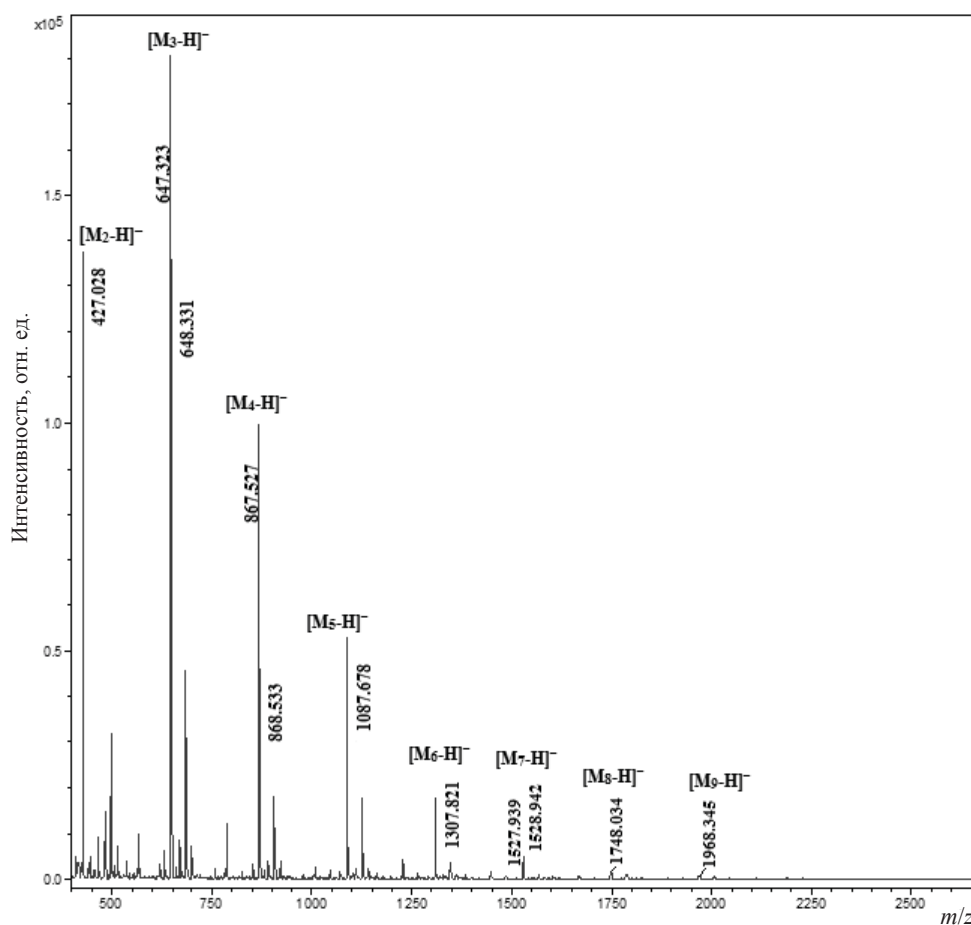


Рис. 2. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании 2,5-дигидроксibenзойной кислоты

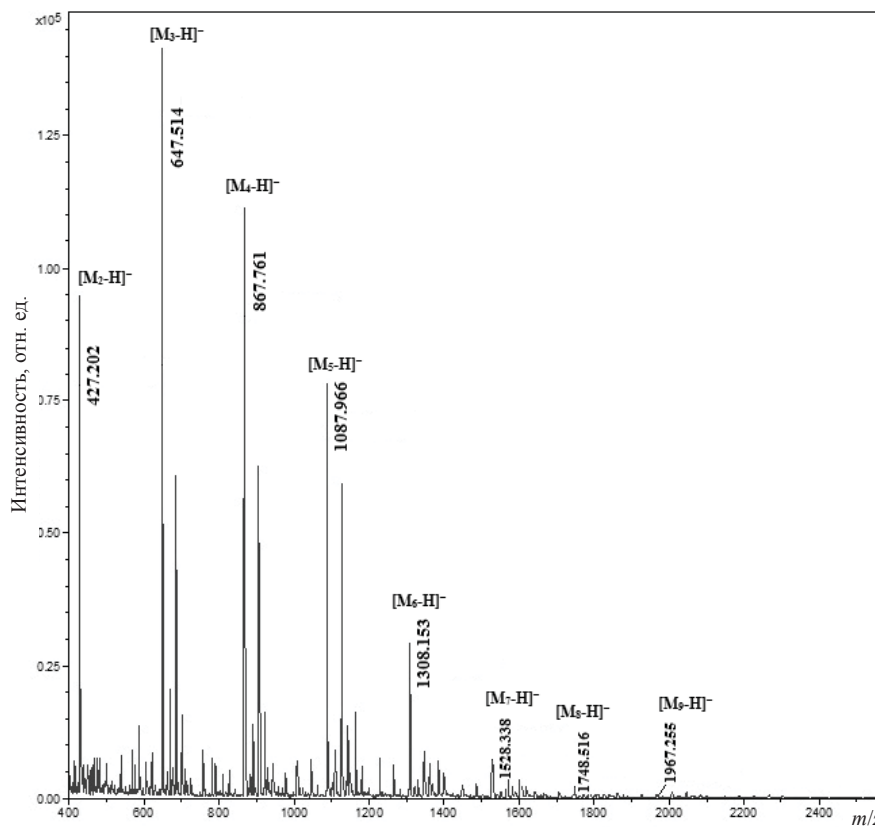


Рис. 3. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании α -циано-4-гидроксикоричной кислоты

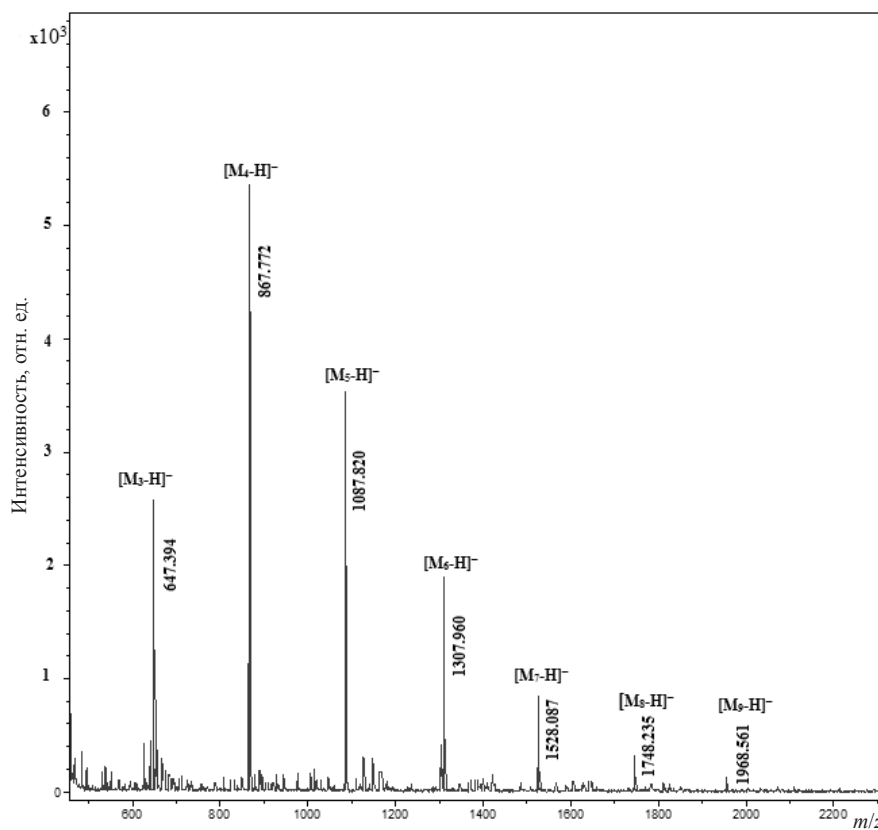


Рис. 4. Масс-спектр отрицательных ионов смеси олигомеров ПМНСк при использовании синапиновой кислоты



Таблица 1

Значения m/z ионов ПМНСк, полученных в режиме работы с рефлектроном для отрицательных ионов

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_2-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)C_{10}H_6SO_3$	427.019	427.473
$[M_3-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3$	647.038	647.718
$[M_4-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_3C_{10}H_6SO_3$	867.058	867.964
$[M_5-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3$	1087.077	1088.210
$[M_6-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3$	1307.096	1308.456
$[M_7-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3$	1527.116	1528.702
$[M_8-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3$	1747.135	1748.948
$[M_9-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3$	1967.154	1969.194
$[M_{10}-H]^-$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3$	2187.173	2189.440

В связи с этим в систему матрица – аналит вводили допант – источник катионов. Для водорастворимых полимеров успешно применяют соли щелочных металлов [9–11]. Установлено, что оптимальным является использование в качестве допанта соли цезия. При использовании солей лития и рубидия появления пиков ионов с $n > 10$ не наблюдается. Введение в пробу нитрата цезия при соотношении компонентов по объему в системе матрица – аналит – нитрат цезия = 2:2:1 (концентрации матрицы 20 г/л, аналита 0.1 г/л, и допанта 5 г/л) в спектрах появляются пики, соответствующие олигомерам с $n \geq 17$. Оптимальной матрицей при использовании допанта является α -циано-4-гидроксикоричная кислота (рис. 5). Данная система выбрана как оптимальная при изучении ММР ПМНСк.

Исследованы 17 промышленных образцов ПМНСк. В табл. 2 представлены основные ионы, присутствующие на спектрах и используемые для расчета среднечисловой и средневесовой молекулярных масс. Значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс олигомера, а также полидисперсности ПД для образцов ПМНСк представлены в табл. 3. Для некоторых образцов дополнительно определяли соотношение легких и тяжелых фракций методом ТСХ. На спектрах наблюдали пики ионов, соответствующих по значению m/z ионам с зарядом более 1. Для таких ионов также наблюдали последовательность с изменением количества звеньев в цепи или встречали ионы одного олигомера во всех вариантах: с протоном; одним, двумя, тремя и более ионами цезия в составе. Вклад ионов с зарядом более +1 при расчете молекулярных масс составил не более 9%. Все исследованные образцы обладают достаточно широким ММР, что обуславливает наличие нескольких эффектов от применения

ПМНС в качестве модификатора строительных материалов на основе портландцемента. Для образцов 51, 64, 85, 87, 89, 91 и 94 наблюдалось самое высокое содержание олигомеров с $n = 2 - 4$, что может привести к снижению их пластифицирующей и повышению воздухоовлекающей способности. Для образцов 85, 87, 89, 91 и 94 такое нарушение свойств связано со сбоем при подаче пара в рубашки реакторов на стадиях сульфирования и поликонденсации, что привело к снижению температуры в реакционной массе. Подобное снижение температуры могло снизить выход β -нафталинсульфоокислоты при сульфировании, что повлияло на процесс конденсации и свойства готового продукта.

Нейтрализованные формы всех образцов были исследованы на потребительские свойства в соответствии с нормативной документацией [4] (табл. 4). При оценке потребительских свойств образцов установлено, что большая часть выпущенных партий ПМНС соответствует нормативным документам, в частности ТУ. Образцы 87, 89 и 94 не соответствуют требованиям нормативной документации, так как снижают прочность бетона в возрасте 28 суток более чем на 5%, указанные партии были утилизированы как брак. Для образцов 51, 64, 85, 91, соответствующих ТУ, но обладающих более высоким содержанием легких фракций ПМНС ($n = 2 - 4$), необходимо повышение оптимальной дозировки добавки для обеспечения необходимой подвижности бетонной смеси. Кроме того, повышение воздухоовлекающей способности добавок при увеличении доли легких фракций ПМНС приводит к снижению прочности бетона. Эти факторы ставят под сомнение целесообразность применения указанных партий в бетоне с точки зрения эксплуатационных свойств материала и его долговечности.

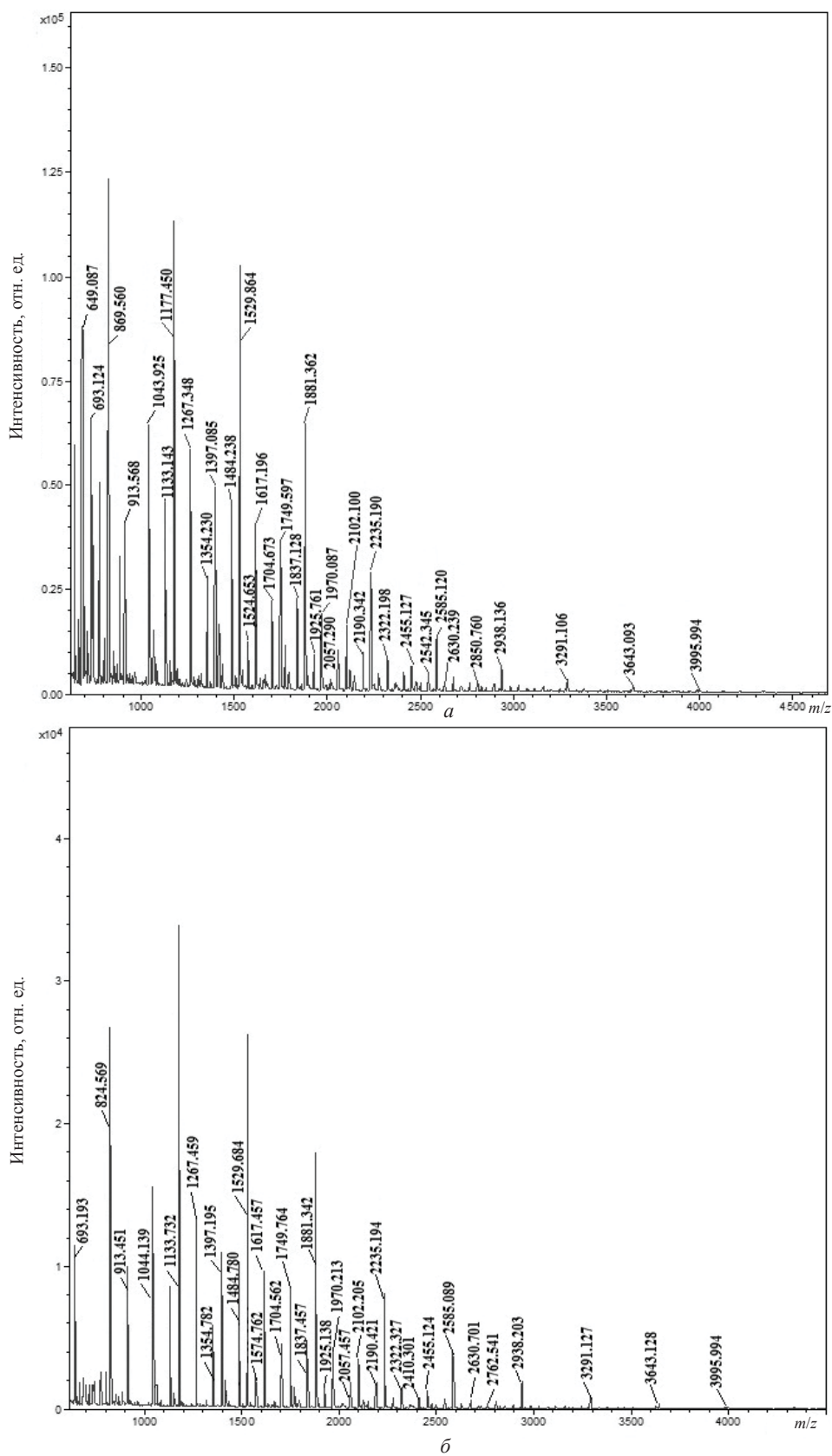


Рис. 5. Масс-спектры промышленных образцов олигомеров ПМНСк 46 (а) и 59 (б) при использовании α-циано-4-гидроксикоричной кислоты и нитрата цезия



Таблица 2

Значения m/z ионов ПМНСк, полученных в режиме работы с рефлектроном для положительных ионов

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_3+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3H_2$	649.055	649.735
$[M_7+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3H_2$	1529.132	1530.718
$[M_8+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3H_2$	1749.151	1750.964
$[M_9+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3H_2$	1969.170	1971.210
$[M_{10}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3H_2$	2189.190	2191.456
$[M_{11}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3H_2$	2409.209	2411.702
$[M_{12}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3H_2$	2629.228	2631.948
$[M_{13}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{12}C_{10}H_6SO_3H_2$	2849.248	2852.194
$[M_{15}+H]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{14}C_{10}H_6SO_3H_2$	3289.286	3292.686
$[M_{11}+3H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3H_4$	804.414	805.245
$[M_{18}+3H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{17}C_{10}H_6SO_3H_4$	1317.792	1319.152
$[M_8+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3HCs$	1881.049	1881.854
$[M_9+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3HCs$	2101.068	2102.100
$[M_{10}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3HCs$	2321.087	2322.346
$[M_{11}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3HCs$	2541.107	2542.591
$[M_{12}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3HCs$	2761.126	2762.837
$[M_{16}+Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{15}C_{10}H_6SO_3HCs$	3641.203	3643.821
$[M_{14}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1067.727	1068.448
$[M_{19}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{18}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1434.626	1435.525
$[M_{20}+Cs+2H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{19}C_{10}H_6SO_3H_3Cs$	1507.765	1508.940
$[M_{21}+Cs+H]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{20}C_{10}H_6SO_3H_2Cs$	2371.154	2373.029
$[M_2+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)C_{10}H_6SO_3Cs_2$	692.830	693.284
$[M_3+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_2C_{10}H_6SO_3Cs_2$	912.850	913.530
$[M_4+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_3C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1132.869	1133.775
$[M_5+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1352.888	1354.021
$[M_6+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1572.908	1574.267
$[M_7+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_6C_{10}H_6SO_3Cs_2$	1792.927	1794.513
$[M_8+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_7C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2012.946	2014.759
$[M_9+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_8C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2232.965	2235.005
$[M_{10}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_9C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2452.985	2455.251
$[M_{11}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{10}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2673.004	2675.497
$[M_{12}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{11}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	2893.023	2895.743
$[M_{13}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{12}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	3113.043	3115.989
$[M_{17}+2Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_2$	3993.120	3996.972
$[M_{14}+2Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3HCs_2$	1667.035	1668.621
$[M_2+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)C_{10}H_6SO_3Cs_3$	824.728	824.173
$[M_3+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_2C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1044.747	1044.419
$[M_4+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_3C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1264.766	1264.665



Окончание табл. 2

Состав иона	Формула	m/z (моноизотоп)	m/z (среднее)
$[M_5+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_4H_3C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1484.786	1484.911
$[M_6+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_5H_4C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1704.805	1705.157
$[M_7+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_6H_5C_{10}H_6SO_3Cs_3$	1924.824	1925.403
$[M_8+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_7H_6C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2144.844	2145.649
$[M_9+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_8H_7C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2364.863	2365.895
$[M_{10}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_9H_8C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2584.882	2586.141
$[M_{11}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{10}H_9C_{10}H_6SO_3Cs_3$	2804.902	2806.386
$[M_{12}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{11}H_{10}C_{10}H_6SO_3Cs_3$	3024.921	3026.632
$[M_{18}+3Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{17}H_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_3$	4345.037	4348.108
$[M_5+3Cs]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_4C_{10}H_6SO_3HCs_3$	495.601	495.642
$[M_6+3Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_5C_{10}H_6SO_3Cs_3$	852.906	853.082
$[M_{14}+3Cs]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{13}C_{10}H_6SO_3HCs_3$	1155.658	1156.380
$[M_3+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_2C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1176.645	1177.325
$[M_4+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_3HC_{10}H_6SO_3Cs_4$	1396.664	1397.570
$[M_5+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_4H_2C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1616.683	1617.816
$[M_6+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_5H_3C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1836.703	1838.062
$[M_7+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_6H_4C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2056.722	2058.308
$[M_8+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_7H_5C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2276.741	2278.554
$[M_9+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_8H_6C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2496.760	2498.800
$[M_{10}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_9H_7C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2716.780	2719.046
$[M_{11}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{10}H_8C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2936.799	2939.292
$[M_{12}+4Cs]^+$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{11}H_9C_{10}H_6SO_3Cs_4$	3156.818	3159.538
$[M_{16}+4Cs]^{+2}$	$H(C_{11}H_7SO_3)_{15}H_{14}C_{10}H_6SO_3Cs_4$	2018.952	2020.765
$[M_{17}+4H]^{+3}$	$H(C_{11}H_7SO_3H)_{16}C_{10}H_6SO_3Cs_4$	1419.644	1420.928

Таблица 3

Значения среднечисловой и средневесовой молекулярных масс, полидисперсности, соотношение фракций, установленные по масс-спектрам промышленных образцов ПМНСк

Шифр образца	M_n	s_r	M_w	s_r	ПД	Содержание фракций, %			
						МАЛДИ		ТСХ	
						$n < 5$	$n \geq 5$	$n < 5$	$n \geq 5$
33	1484.8	0.011	1721.6	0.008	1.16	18.2	81.8	20	80
46	1407.3	0.021	1787.1	0.015	1.27	26.7	73.3	---	---
51	1379.8	0.014	1868.8	0.012	1.35	34.4	65.6	35	65
59	1429.2	0.025	1798.3	0.011	1.26	28.1	71.9	25	75
60	1356.7	0.023	1782.4	0.012	1.31	31.8	68.2	---	---
62	1376.6	0.016	1802.4	0.009	1.31	32.7	67.3	---	---
63	1386.4	0.027	1813.8	0.013	1.31	32.9	67.1	30	70
64	1370.2	0.013	1783.9	0.006	1.30	36.4	63.6	---	---



Окончание табл. 3

Шифр образца	M_n	s_r	M_w	s_r	ПД	Содержание фракций, %			
						МАЛДИ		ТСХ	
						$n < 5$	$n \geq 5$	$n < 5$	$n \geq 5$
65	1466.0	0.014	1891.1	0.017	1.29	28.9	71.1	30	70
66	1436.2	0.023	1847.7	0.016	1.29	32.3	67.7	---	---
68	1431.6	0.009	1801.9	0.012	1.26	31.1	68.9	---	---
85	1363.0	0.020	1699.6	0.014	1.25	34	66	---	---
87	1349.8	0.016	1708.7	0.010	1.27	38.1	61.9	---	---
89	1335.2	0.005	1687.7	0.009	1.26	36.7	63.3	---	---
91	1372.0	0.011	1729.1	0.007	1.26	35	65	---	---
94	1338.0	0.016	1680.4	0.019	1.26	37	63	---	---
96	1474.3	0.002	1787.3	0.007	1.21	23.7	76.3	---	---
98	1483.0	0.010	1960.8	0.022	1.32	24.7	75.3	---	---

Таблица 4

Потребительские свойства образцов ПМНС при использовании цемента ЦЕМ I 42,5 Б производства ОАО «Мордовцемент»

Шифр образца	Дозировка добавки, %	Подвижность бетонной смеси, см	Воздухо вовлечение, %	Плотность бетонной смеси, кг/м ³	Относительная прочность бетона, %	
					3-и сутки твердения	28-е сутки твердения
33	0.4	26	1.5	2445	65	115
46	0.5	24	2.2	2405	57	103
51	0.55	22	4.2	2375	46	97
59	0.5	23	2.65	2400	55	108
60	0.5	22	3.1	2398	55	100
62	0.5	22	3.15	2402	54	103
63	0.5	22	3.2	2395	57	100
64	0.55	22	4.6	2355	43	96
65	0.5	23	2.45	2401	58	109
66	0.5	22	2.95	2410	60	106
68	0.5	22	2.9	2403	55	107
85	0.55	22	3.9	2370	43	98
87	0.7	23	4.55	2355	45	94
89	0.7	23	4.6	2360	48	93
91	0.65	22	4.23	3575	50	97
94	0.7	22	4.70	2350	46	93
96	0.4	24	1.85	2410	59	108
98	0.4	24	2.05	2400	60	110



Заклучение

Результаты исследования молекулярно-массового распределения смеси олигомеров полиметиленафталинсульфокислоты демонстрируют эффективность метода МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором. Изучено молекулярно-массовое распределение и потребительские свойства 17 образцов ПМНС производства ООО «Компонент» (г. Владимир). Продемонстрирована возможность экспрессной оценки свойств пластификатора С-3.

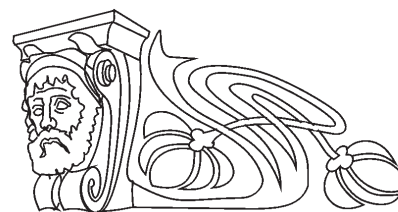
Авторы выражают благодарность кандидату химических наук А. В. Третьякову («Федеральный центр охраны здоровья животных», ФГБУ ВНИИЗЖ, г. Владимир) за предоставление возможности работы на масс-спектрометре МАЛДИ.

Список литературы

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М.: Технопроект, 1998. 768 с.
2. ТУ 5745-001-97474489-2007 Добавка для бетонов и строительных растворов «Пластификатор С-3». Технические условия. Владимир, 2010. 15 с.
3. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М.: НИИЖБ, 1984. 54 с.
4. ГОСТ 30459 – 2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности. М.: МНТКС, 2010. 24 с.
5. Schriemer D. C., Li L. Mass discrimination in the analysis of polydisperse polymers by MALDI time-of-flight mass spectrometry. Part 1. Sample preparation and desorption/ionization issues // Anal. Chem. 1997. Vol. 69, № 20. P. 4169–4175.
6. Räder H. J., Schrepp W. Maldi-tof mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers // Acta Pol. 1998. Vol. 49, № 6. P. 272–293.
7. Заикин В. Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М.: ВМСО, 2009. 332с.
8. Danis P. O., Karr D. E., Mayer F. et al. The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry // Organic Mass Spectr. 1992. Vol. 27, № 7. P. 843–846.
9. Macha S. F., Limbach P. A. Matrix-assisted laser desorption / ionization (MALDI) mass spectrometry of polymers // Current Opinion in Solid State and Material Science. 2002. Vol. 6, № 3. P. 213–220.
10. Spickermann J., Martin K., Räder H. J. et al. Quantitative analysis of broad molecular weight distributions obtained by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry // Europ. J. Mass Spectr. 1996. Vol. 2, № 3. P. 161–165.
11. Montaudo G., Montaudo M. S., Puglisi C. et al. Characterization of polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: molecular weight estimates in samples of varying polydispersity // Rapid Com. Mass Spectr. 1995. Vol. 9, № 5. P. 453–460.

УДК 543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,Br,MoO₄



М. А. Демина, Е. М. Бехтерева, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru
E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

С применением метода дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном пентатопе LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr пятикомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br,MoO₄. В исследуемой системе подтверждено образование непрерывных рядов твердых растворов на основе хлорида и бромида калия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов.

Study of Phase Equilibria in the Stable Pentatope LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr of Quinary Reciprocal System Li,K||F,Cl,Br,MoO₄

М. А. Dyomina, E. M. Behtereva, I. K. Garkushin

Phase equilibria in the stable pentatope LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr of quinary reciprocal system Li,K||F,Cl,Br,MoO₄ have been studied using



the method of differential thermal analysis. Formation of continuous series of solid solutions on the basis of chloride and bromide potassium has been confirmed in recognize system.

Key words: differential thermal analysis, phase equilibria, continuous series of solid solutions.

Введение

Исследование многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов. Состав с требуемыми технологическими свойствами может быть получен из различного сочетания компонентов. Однако легче достичь заданных значений свойств, используя композиции на основе нескольких компонентов (двух-пяти).

Роль фазовых диаграмм в понимании характера взаимодействия компонентов, прогнозировании результатов этого взаимодействия весьма велика. Трудно найти такие отрасли науки и техники, в которых широко не применялись бы многокомпонентные материалы. Многочисленные ответвления таких отраслей, как геология, металловедение, металлургия, имеют дело с многофазными гетерогенными системами, что предопределяет необходимость изучения этих систем, а также развитие методов физико-химического анализа [1–3]. Однако значительная часть диаграмм состояния многокомпонентных систем остается неизученной, что делает данные исследования актуальными.

Материалы и методы

Объектом исследования является стабильный пентатоп $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li,K|F,Cl,Br,MoO}_4$. Развертка граневых элементов исследуемого пентатопа представлена на рис. 1. Элементами ограничения являются следующие подсистемы: две двухкомпонентные, восемь квазидвойных и десять квазитройных. Данные по двухкомпонентным системам $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4$, KCl-KBr приняты из [4, 5]; по квазидвойным системам – LiF-LiKMoO_4 [6], LiF-KCl [7], LiF-KBr [8], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$ [4], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [9], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [10], KCl-LiKMoO_4 [9], KBr-LiKMoO_4 [10]; по квазитройным системам – $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KBr}$ [11], $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KCl}$ [12], LiF-KCl-KBr [13], $\text{LiKMoO}_4\text{-KCl-KBr}$ (исследована авторами ранее), $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [14], $\text{LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [9], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ (исследована авторами

ранее), $\text{LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [10], $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [15].

По данным литературы [5], в двухкомпонентной системе KCl-KBr образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом при температуре 724°C . В квазитройных системах, содержащих двухкомпонентную систему KCl-KBr , отсутствуют точки невариантного равновесия. Двойные эвтектики на бинарных сторонах квазитройных систем соединяются моновариантными кривыми. Остальные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Анализ элементов ограничения стабильного пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ позволил предположить, что в исследуемой системе будут отсутствовать точки невариантного равновесного состояния.

Исследования пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ проводили методом дифференциального термического анализа на установке ДТА в стандартном исполнении [16]. Термоаналитические исследования осуществляли в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rh -термопары, холодные спаи которой термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость охлаждения образцов составляла 10–15 град/мин. Масса навесок – 0.3 г. Индифферентным веществом служил оксид алюминия квалификации «чда». Для исследования использовали предварительно обезвоженные реактивы следующих квалификаций: «чда» (LiF , KCl , KBr) и «ч» (Li_2MoO_4 , K_2MoO_4). Все составы выражены в экв. %, температура – в $^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с правилами проекционно-термографического метода [17] для экспериментального исследования пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ в гиперобъеме кристаллизации молибдата лития выбрано политермическое сечение $G[\text{LiKMoO}_4 - 20\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]\text{-H}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 20\%]\text{-L}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 20\%]\text{-J}[\text{LiF} - 20\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]$, представленное на рис. 2. Исходя из расположения проекций точек невариантного равновесия в трех- и четырехкомпонентных системах, в объеме сечения $GHIJ$ выбрано двумерное политермическое сечение $c[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 6.4\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]\text{-d}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 6.4\%]\text{-f}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 6.4\%]$ (рис. 3), а затем одномерный политермический разрез $B[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 5.7\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 0.7\%]\text{-K}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 5.7\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 0.7\%]$. Из Т-х диаграммы разреза BK , приведенной на рис. 4, установлено,

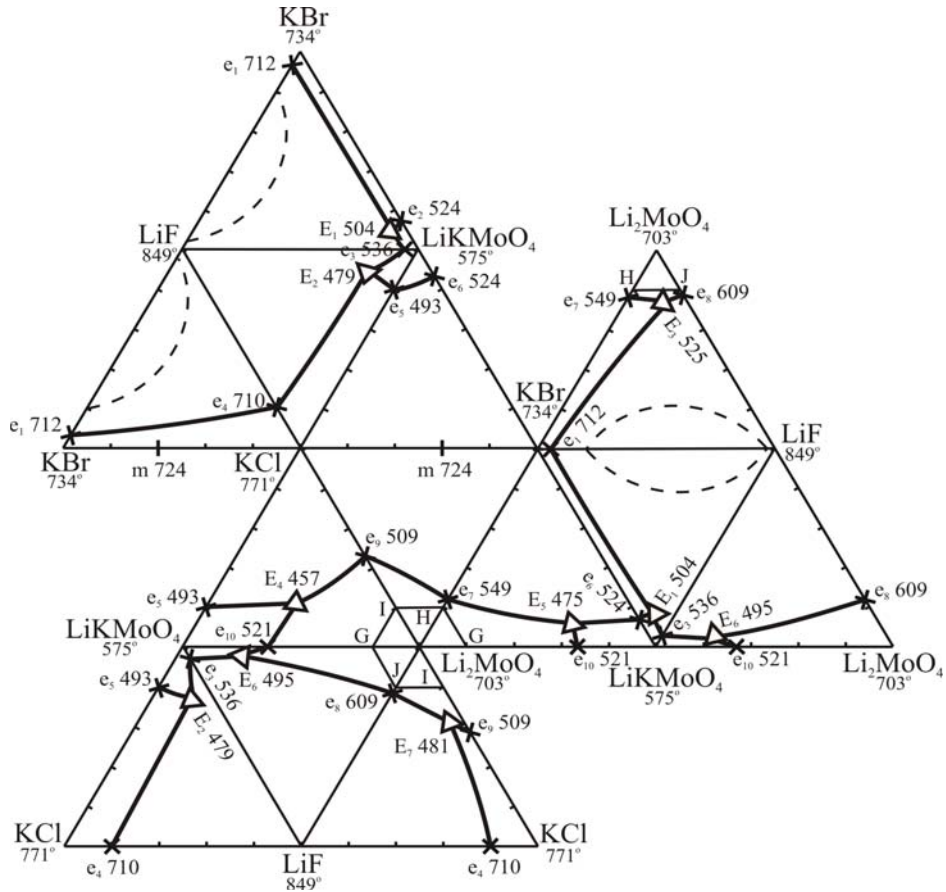


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного пентагопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li,K||F,Cl,Br,MoO}_4$

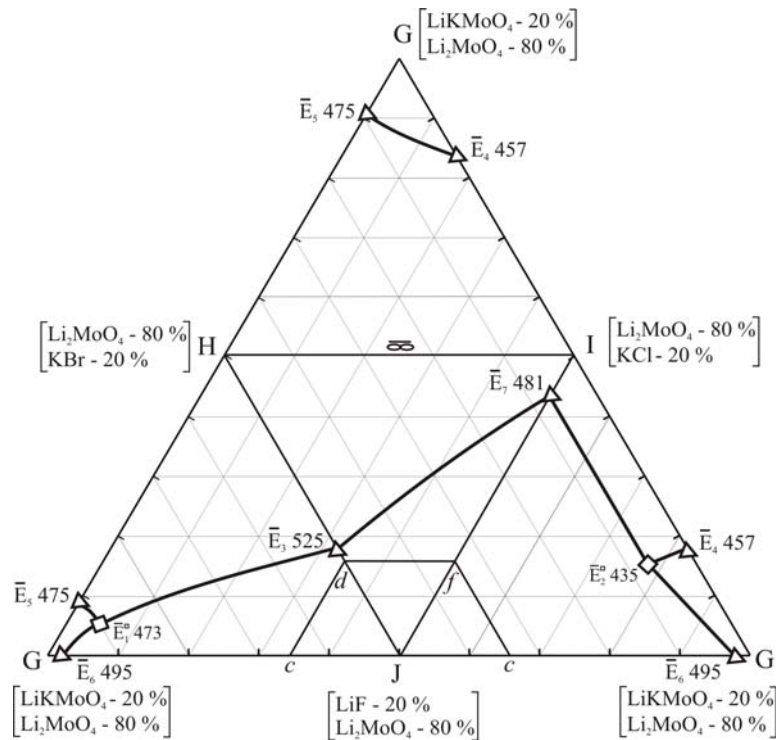


Рис. 2. Трехмерное политермическое сечение $GHIJ$ пентагопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$

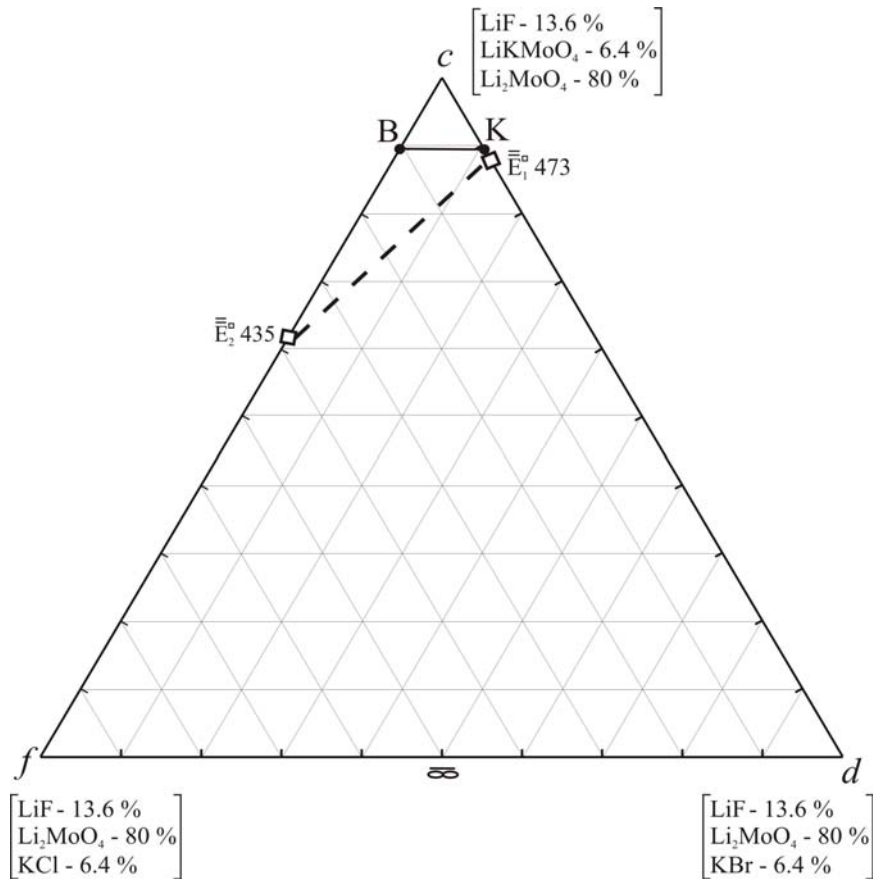


Рис. 3. Сечение *cdf* системы LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr

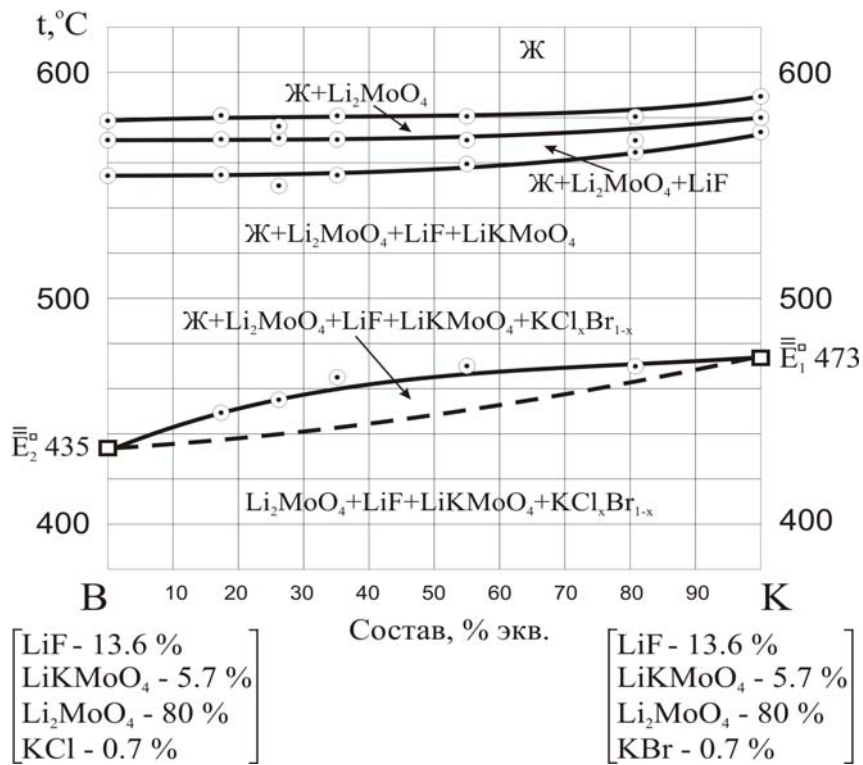
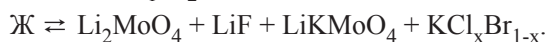


Рис. 4. Т-х диаграмма разреза *BK* пентатопы LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr



что в пентатопе $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KVg}$ сохраняется устойчивость твердых растворов $\text{KCl}_x\text{KVg}_{1-x}$, т.е. в системе реализуется только моновариантное равновесное состояние.

Фазовая реакция, отвечающая моновариантной кривой $E_1^{\square}E_2^{\square}$:



Стабильный пентатоп $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KVg}$ состоит из четырех гиперобъемов кристаллизации: молибдата лития, фторида лития, соединения LiKMoO_4 , а также твердых растворов на основе хлорида и бромидов калия.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Список литературы

1. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
2. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. М. : МФТИ, 2006. 332 с.
3. Варыпаев Н. Н. Химические источники тока. М. : Высш. шк., 1990. 240 с.
4. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., Анипченко Б. В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов щелочных металлов. М. : Машиностроение – 1, 2005. 118 с.
5. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М. : Металлургия, 1979. 204 с.
6. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. Исследование стабильных секущих трехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, MoO_4 // Актуальные проблемы химии. Теория и практика : тез. докл. Всерос. науч. конф. Уфа, 2010. С. 69.
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 392 с.
8. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 132 с.
9. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Трехкомпонентная взаимная система Li, K||Cl, MoO_4 // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 11. С. 1908–1912.
10. Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. Изучение фазовых превращений в системе Li, K||Vg, MoO_4 // Неорганические и функц. материалы : сб. материалов Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи / Федер. агенство по обр. Казань : КГТУ, 2010. С. 38.
11. Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-KVg-Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Vg, MoO}_4$ // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 132–138.
12. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Исследование стабильного треугольника LiF-KCl-LiKMoO_4 четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и молибдатов лития и калия // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 24, № 2. С. 74–76.
13. Чузунова М. В., Гаркушин И. К., Егорцев Г. Е. Исследование стабильных треугольников LiF-KCl-KVg , LiF-CsCl-CsVg с расщеплением // Тез. докл. IX Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь, 2010. С. 263.
14. Радзиховская М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K||F, Vg, MoO}_4, \text{WO}_4$: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2013. 24 с.
15. Сорокина Е. И. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K||F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2012. 24 с.
16. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара : СамВен, 1996. 270 с.
17. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.



УДК 543.54:547

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ α-АМИНОКИСЛОТ В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Е. И. Селифонова, Р. К. Чернова, М. В. Пысина

Саратовский государственный университет
E-mail: selif-ei@yandex.ru

В настоящей работе исследована возможность разделения бинарных и многокомпонентных смесей – аминокислот методом зонального электрофореза на целлюлозной поддерживающей среде с последующей визуализацией выделенных зон и цветометрической обработкой полученных сигналов.

Ключевые слова: α-аминокислоты, цветометрия, электрофорез.

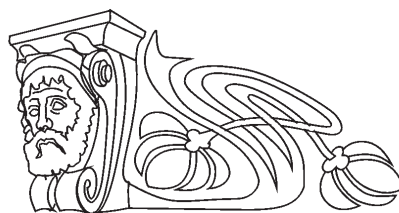
Tsetometrichesky Definition of α-amino Acids in the Mixed Solutions after Elektroforetichesky Divdision

E. I. Selifonova, R. K. Chernova, M. V. Pysina

In this paper the possibility of separation of binary and multicomponent mixtures of amino acids by zone electrophoresis on cellulose supportive environment, followed by visualizing selected zones and Colorimetric processing of the received signals.

Key words: α-amino acids, colorimetry, electrophoresis.

В работе [1] было показано, что электрофоретическая подвижность аминокислот на целлюлозной поддерживающей среде в кислых буферных растворах определяется величиной отношения заряда к молекулярной массе (Z/Mr) и в ряду 20 α-аминокислот максимальна для лизина, гистидина, аргинина, глицина и аланина ($pH = 1,6$), а также аспарагиновой и глутаминовой кислот ($pH = 5,2$).



Однако известно, что на электрофоретическое поведение частиц могут оказывать влияние такие факторы, как электроосмос, ток буфера, сифонный эффект, сорбционные свойства поддерживающей среды и др. В связи с этим нами исследовалось влияние указанных факторов на электрофоретическую подвижность 20 α-аминокислот. Оценка поправки на электроосмос проводилась с помощью нейтрального полисахарида – декстрана. Установлено, что в кислых средах ($pH = 1,6$), когда целлюлозная поддерживающая среда практически не несет отрицательного заряда (карбоксильные группы не ионизированы), электроосмотический поток практически отсутствует, что согласуется с литературными данными [2]. Ток буфера был минимизирован путем применения «влажной камеры». Сорбции α-аминокислот на используемой фильтровальной бумаге (ТУ 6-09-1678-95, Россия) нами не наблюдалось, о чем свидетельствует отсутствие «кометных хвостов» на электрофореграммах [2].

Исследовалось влияние времени электрофореза на эффективность разделения аминокислот (табл. 1).

Таблица 1

Некоторые параметры электрофоретического разделения аминокислот в зависимости от времени электрофореза ($pH = 1,6$)

№	Разделяемая смесь	$t = 1$ ч			$t = 2$ ч		
		l_1 , см	l_2 , см	R_s	l_1 , см	l_2 , см	R_s
1	Лизин – глицин	4,7	2,5	39,1	7,8	4,6	154,1
2	Лизин – серин	5,5	2,9	52,4	8,0	4,0	154,5
3	Лизин – пролин	6,8	3,5	67,7	8,1	2,6	131,3
4	Лизин – цистеин	6,7	3,3	42,2	8,0	3,9	139,7
5	Лизин – изолейцин	5,4	1,6	56,4	8,5	2,8	130,0
6	Лизин – аспарагино-вая кислота	6,3	2,3	38,8	8,3	1,8	124,7
7	Лизин – фенилаланин	6,7	2,7	51,5	8,4	3,0	141,5
8	Лизин – триптофан	6,3	2,6	57,7	7,9	2,7	117,3

Примечание. l_1 и l_2 – расстояния от стартовой линии, пройденные соответственно лизином и второй аминокислотой смеси; R_s – разрешение для двух электрофоретически разделенных зон (пятен); $R_s = \frac{l_1 - l_2}{\sqrt{l_1} - \sqrt{l_2}} \sqrt{N}$; $N = 16 \left(\frac{l}{w} \right)^2$; где N – число теоретических тарелок; w – ширина зоны (пятна).



Как видно из табл. 1, с увеличением времени электрофореза смешанных растворов от 1 до 2 ч эффективность электрофоретического разделения

увеличивается в 2,5–3 раза, что существенно для ряда плохо разделяемых смесей аминокислот. Табл. 2 иллюстрирует это заключение.

Таблица 2

Значения ширины электрофоретически разделенных зон аминокислот (W) и расстояния между зонами (Δl) (рН = 1,6 ; $t = 2$ ч)

№	Разделяемые аминокислоты	w_1 , см	w_2 , см	Δl , см
1	Глицин – цистеин	0,7	0,8	1,0
2	Глицин – аспарагиновая кислота	0,8	1,1	2,0
3	Глицин – лизин	0,6	0,9	3,5
4	Глицин – фенилаланин	0,8	1,1	0,5
5	Серин – аспарагиновая кислота	1,0	0,8	1,5
6	Серин – лизин	0,7	1,1	4,0
7	Пролин – лизин	0,9	0,9	4,6
8	Цистеин – лизин	0,7	0,7	4,5
9	Изолейцин – аспарагиновая кислота	0,9	1,0	1,5
10	Изолейцин – лизин	1,0	0,7	4,0
11	Аспарагиновая кислота – лизин	0,9	0,8	5,5
12	Аспарагиновая кислота – фенилаланин	1,2	1,0	1,5
13	Лизин – фенилаланин	1,1	0,7	4,0

Примечание. w_1, w_2 – относятся соответственно к первой и второй компонентам смеси.

Из 28 исследованных бинарных смешанных растворов α -аминокислот хорошо разделились 13 (см. табл. 2). Такие бинарные смеси, как глицин – серин (пролин, изолейцин); серин – пролин (цистеин, изолейцин, фенилаланин); пролин – цистеин (изолейцин, аспарагиновая кислота, фенилаланин); цистеин – изолейцин (аспарагиновая кислота, фенилаланин); изолейцин – фенилаланин; триптофан – глутаминовая кислота (аспарагиновая кислота, изолейцин, треонин, пролин, серин, аланин, лейцин, цистеин, тирозин, фенилаланин) разделить не удалось.

Для количественного определения разделенных α -аминокислот (рН = 1,6) важнейшим моментом является надежная визуализация соответствующих зон на электрофореграммах. Для визуализации обычно применяют 0,1–0,2% растворы нингидрина в воде или в органических растворителях. В случае электрофореграмм, полученных нами в кислых средах, визуализация стандартным способом растворами нингидрина в воде и органических растворителях приводила к образованию пурпура Руэмана красного цвета, представляющего собой, согласно [3], смесь дикетогидринденкетогидринамина ($\lambda = 580$ нм) и гидриндантина ($\lambda = 530$ нм). Наличие двух продуктов реакции с разным выходом, их неустойчивость на воздухе (быстрое обесцвечивание вследствие окисления кислородом) приводило к большой

нестабильности результатов. В связи с этим нами разработана специальная визуализирующая смесь на основе нингидрина, содержащая щелочной буферный раствор (рН = 8,5) с добавкой цетилпиридиний хлорида [4] и применена для визуализации зон на электрофореграммах, полученных в кислых средах. Указанная визуализирующая смесь позволила получить другую аналитическую форму – продукт гидролиза гидриндантина, окрашенную в фиолетово-синий цвет и стабилизированную катионами цетилпиридиния с образованием устойчивого ионного ассоциата. Такая аналитическая форма, в отличие от пурпура Руэмана, устойчива в течение многих недель.

Полученной визуализирующей композицией проводилась двукратная обработка (орошение из пульверизатора) выделенных на электрофореграммах зон аминокислот с последующем высушиванием в сушильном шкафу. После каждого орошения электрофореграммы высушивались в течение 10 мин при 100° С и далее проводилась их цветометрическая обработка.

С распространением цифровой фотографии и настольных сканеров возникла возможность автоматизированной оценки индикационного эффекта химической реакции на твердом носителе как по характеристикам цветности, так и по общей оценке цифрового изображения: отражающей способности или светлоте. Цвет, его интенсивность,



яркость, насыщенность, ток являются при этом основными носителями информации о содержании тестируемого вещества в сорбате. Показано, что цветовые функции (координаты цвета X , Y , Z), светлота L , насыщенность S , цветовой ток T , белизна W , широко используемые в полиграфии, цветном телевидении, текстильной промышленности при создании непосредственно цвета объекта, могут быть использованы как чувствительные аналитические сигналы при разработке тест-методов.

Окрашенные вещества на адсорбенте представляют собой систему, в которой каждая ее точка может быть представлена не только в координатах X , Y , Z , но и в координатах основных цветов R , G , B . Эти индивидуальные параметры позволяют построить градуировочную усредненных цветиметрических характеристик R , G , B от логарифма концентрации исследуемого вещества (рисунок).

Полученные электрофореграммы оцифровывали с применением сканера. Обработку электрофореграмм осуществляли с помощью программы Adobe Photoshop 6.0. Необходимую часть изображения усредняли до 1 пикселя и оценивали его цветность в стандартных единицах цветности R , G , B .

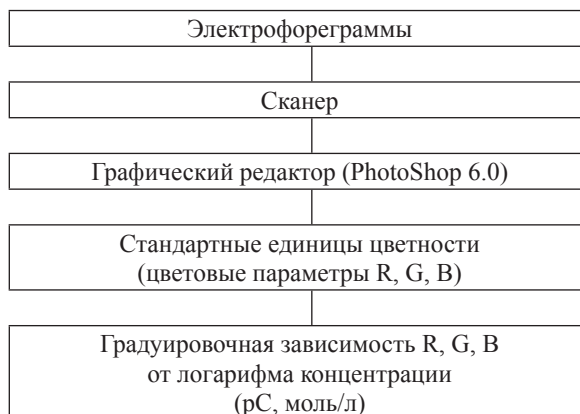


Схема процедуры построения градуировочной зависимости цветиметрическим методом

В табл. 3 приведена цветиметрическая оценка визуализированных электрофореграмм после отделения аминокислот, рассмотренных выше, из би- и многокомпонентных смешанных растворов, указан диапазон определяемых содержаний. Для оценки содержания аминокислот использованы линейные участки градуировочных зависимостей соответствующих параметров цветности от концентрации аминокислот.

Таблица 3

Некоторые параметры цветиметрического определения α -аминокислот

№	Смесь аминокислот	Определяемая аминокислота	Условия отделения	Уравнение градуировочных графиков	Диапазон определяемых содержаний, мг
1	Глицин, серин, пролин, цистеин, изолейцин, аспарагиновая кислота, фенил-аланин, триптофан, лизин	Лизин	$pH=1,6$; $U=360$ В; (30% CH_3COOH) $t=1$ ч; $I=10$ мА	$y_R = 21,8 x + 118$ $R^2 = 0,9947$	44–0,39
2	Глицин, глутаминовая кислота, тирозин, лейцин, валин, аланин, треонин, гистидин	Гистидин	$pH=1,6$; $U=340$ В; (30% CH_3COOH) $t=2$ ч; $I=8$ мА	$y_G = 27,8 x + 55,8$ $R^2 = 0,9684$	47–0,78
3	Глицин, серин, глутамин, тирозин, валин, аланин, фенилаланин, треонин, аргинин	Аргинин	$pH=1,6$; $U=520$ В; (30% CH_3COOH) $t=2$ ч; $I=1,5$ мА	$y_R = 24,6 x + 84,3$ $R^2 = 0,9921$	52–0,87
4	Аланин, фенилаланин	Аланин, фенилаланин	$pH=1,6$; $U=520$ В; (30% CH_3COOH) $t=2$ ч; $I=2$ мА	$y_B = 39,3 x + 83,2$ $R^2 = 0,9861$ $y_R = 26,3 x + 135$	27–0,45 50–0,83
5	Аланин, триптофан	Аланин, триптофан	$pH=1,6$; $U=520$ В; (30% CH_3COOH) $t=2$ ч; $I=1,5$ мА	$y_B = 39,3 x + 83,2$ $R^2 = 0,9861$ $y_B = 30,2 x + 119$ $R^2 = 0,9512$	27–0,45 50–0,83
6	Лизин, глутамин	Лизин, глутамин	$pH=8,9$; $U=290$ В; ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ HCl) $t=1$ ч; $I=2$ мА	$y_R=27,6 x + 108$ $R^2=0,9916$ $y_G=43,7 x + 42,3$ $R^2=0,9835$	53–0,28 44–0,74
7	Лизин, аспарагиновая кислота	Лизин аспарагиновая кислота	$pH=8,9$; $U=290$ В; ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ HCl) $t=1$ ч; $I=1,5$ мА	$y_R=27,6 x + 107$ $R^2=0,9916$ $y_G=29,2 x + 115$ $R^2=0,9896$	53–0,28 40–0,67



Для оценки содержания аминокислот использованы линейные участки градуировочных зависимостей соответствующих параметров цветности от концентрации аминокислот.

Результаты проверки правильности цветометрического определения приведены в табл. 4.

Таблица 4

Проверка правильности цветометрического определения аминокислот после электрофоретического отделения из смешанных растворов ($n = 3, p = 0,95$)

Введено отделяемой аминокислоты, мг	Найдено, отделенной аминокислоты, мг	Правильность, %	Sr
ЛИЗИН смесь № 1 (9 аминокислот, см. табл. 3)			
1,0	0,9 ± 0,2	90	0,09
1,4	1,5 ± 0,09	109	0,08
10	9,5 ± 0,9	95	0,04
2,0	2,2 ± 0,3	110	0,05
АЛАНИН (смесь Ala – Phe)			
1,0	1,1 ± 0,2	110	0,09
2,0	2,2 ± 0,5	110	0,08
0,14	0,16 ± 0,03	114	0,06
ГИСТИДИН смесь № 2 (7 аминокислот, см. табл. 3)			
3,0	3,1 ± 0,2	103	0,03
20	23 ± 5	115	0,08
0,45	0,48 ± 0,03	107	0,05
АРГИНИН смесь № 3 (8 аминокислот, см. табл. 3)			
1,0	0,9 ± 0,3	90	0,08
40	42 ± 4	105	0,09
5,0	5,3 ± 0,6	106	0,005
0,15	0,17 ± 0,04	113	0,07

Как следует из данных табл.4, погрешность определения электрофоретически отделенных аминокислот колеблется в основном в интервале 3–10%.

В результате проведенной работы исследовано влияние электроосмотического потока, тока буфера, сорбции аминокислот на бумажном носителе на электрофоретическую подвижность 20 α -аминокислот. Исследована возможность электрофоретического разделения более 20 смешанных растворов α -аминокислот. Предложена композиция для визуализации выделенных зон на основе нингидрина, цетилпиридиний хлорида и буферной щелочной среды. Разработана простая методика цветометрического определения разделенных аминокислот на визуализированных электрофореграммах, найдены диапазоны определяемых содержаний и оценена правильность полученных результатов.

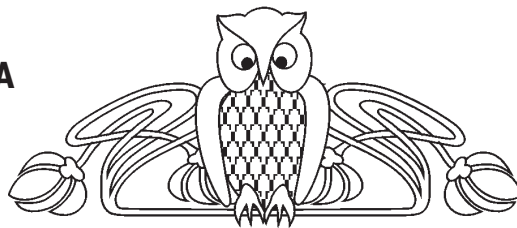
Список литературы

1. Селифонова Е. И., Чернова Р. К. Селективное электрофоретическое разделение ионных форм аминокислот // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 3. С. 26–32.
2. Киселева Т. Л., Фролова Л. Н., Баратова Л. А., Байбакова Г. В., Ксенофонтов А. Л. Изучение аминокислотной фракции экстракта мумие сухого // Хим.-фарм. журн. 1998. № 2. С. 47–51.
3. Khan A. A. Studies of kinetics and mechanism of interaction of α -aminoacids with ninhydrin // J. Indian Chem. Soc. 1989. Vol. 66, № 7. P 454–456.
4. Пат. 2478932 Российская Федерация. Способ визуализации аминокислот на целлюлозной матрице, средство для его реализации и способ получения средства / Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Пысина М. В.; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.



УДК 543.554.6:661.185

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИОННЫХ АССОЦИАТОВ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА И ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С СОЛЯМИ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ



Е. С. Погорелова, Н. М. Макарова, Д. С. Иванов

Саратовский государственный университет
E-mail: jewel89@mail.ru

Исследованы физико-химические характеристики электродно-активных соединений тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония: стехиометрическое соотношение компонентов, растворимость, констант мембранного равновесия, экстракции и диссоциации органических ионообменников в фазе мембраны.

Ключевые слова: соли тетраалкиламмония, произведение растворимости, константа мембранного равновесия, константа диссоциации.

Physical and Chemical Parameters of Ion Associates of Sodium Tetraphenylborate and Dodecylsulfate with Tetraalkylammonium Salts

E. S. Pogorelova, N. M. Makarova, D. S. Ivanov

The physico-chemical characteristics of the electrode-active compounds of sodium tetraphenylborate and dodecylsulfate with tetraalkylammonium salts: stoichiometric ratio of components, solubility, equilibrium constants of the membrane, extraction and dissociation of organic ion exchangers in the membrane phase.

Keywords: tetraalkylammonium salts, solubility, equilibrium constants of the membrane, dissociation constant.

Введение

Катионные синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ) широко используются в производстве косметико-гигиенических препаратов, антистатиков и кондиционеров для тканей, бумажных изделий и т.д. Кроме того, благодаря своим антисептическим способностям они применяются в различных лекарственных средствах [1,2]. Наиболее широкоприменяемыми катионными ПАВ являются четвертичные аммониевые и алкилпиридиниевые соли [3].

Благодаря широкому применению катионных ПАВ важным аспектом является их экспрессное определение в различных объектах. Потенциометрические сенсоры с полимерными пластифицированными мембранами позволяют детектировать индивидуальные гомологи различных типов ПАВ или их суммарное содержание [3].

Для определения катионных ПАВ предложены электродно-активные соединения (ЭАС) цетилпиридиния и четвертичных аммониевых ос-

нований с анионными поверхностно-активными веществами [4], тетрафенилборатом [5, 6]. Такие потенциометрические электроды применимы для определения солей алкилпиридиния и тетраалкиламмония в фармацевтических препаратах, технологических объектах, сточных водах, а также для исследования процессов комплексообразования, оценки ККМ и других физико-химических величин [3].

Направленный выбор ионных пар, обеспечивающих оптимальные электрохимические аналитические характеристики электродов, на соответствующий тип ионных ПАВ возможен при наличии данных, раскрывающих природу возникновения электродного потенциала в таких системах и влияние на его формирование различных факторов. На основании таких исследований можно построить прогностическую модель выбора ЭАС для получения электродов с заданными электрохимическими характеристиками [3].

В настоящей работе были рассчитаны физико-химические характеристики (произведение растворимости, константы мембранного равновесия, константы диссоциации) органических ионообменников тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония в фазе мембраны, а также установлено стехиометрическое соотношение компонентов.

Материалы и методы исследования

В работе использовали соли тетраалкиламмония (бензилдиметилдодецил-, бензилдиметилтетрадециламмоний, диметилдистеарил-аммоний хлориды) с содержанием основного вещества 96–98%.

Исходные $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) М растворы КПАВ готовили по точным навескам препаратов; рабочие растворы $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М – последующим разбавлением.

Синтез электродно-активных соединений проводили по следующим методикам [3].

Синтез тетрафенилборатов тетраалкиламмония (ТФБ-ТАА). 50 мл 0,2%-ного раствора



тетрафенилбората натрия стабилизируют добавлением к нему гидроксида натрия до pH 9–10. В стакан ёмкостью 100 мл помещают 5 мл 2%-ного водного раствора КПАВ, подкисляют двумя каплями ледяной уксусной кислоты и порциями прибавляют 2 мл раствора тетрафенилбората натрия. Выпавший белый осадок растворяют при добавлении 10 мл этилового спирта и 2 мл раствора ацетона. Раствор нагревают до 70 °С на водяной бане, затем приливают дистиллированной воды до появления слабого помутнения. Выпавший белый творожистый осадок отфильтровывают на пористом фильтре с помощью вакуумного насоса. Высушивают осадок при температуре 50–60 °С в сушильном шкафу в течение 5–6 ч.

Синтез додецилсульфатов тетраалкиламмония (ДДС-ТАА). В стакан ёмкостью 200 мл вносили 50 мл $1 \cdot 10^{-2}$ ($1 \cdot 10^{-3}$) М раствора додецилсульфата натрия, добавляли 50 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соответствующего КПАВ. Образовавшийся осадок белого цвета отстаивали в течение 8 ч, затем отфильтровывали на фильтре Шотта (размер пор 40 нм), промывая осадок несколько раз дистиллированной водой до полного удаления хлорид-ионов. Полноту удаления хлорид-ионов контролировали качественной реакцией с нитратом серебра. Конечный продукт представляет собой порошок белого цвета.

Плёночные селективные мембраны с поливинилхлоридной матрицей на основе ионных ассоциатов ЭАС изготавливают по следующей методике: в бюкс помещают навеску дибутилфталата, 3–5 мл тетрагидрофурана и при постоянном перемешивании на магнитной мешалке и небольшом нагревании (50–60 °С) добавляют навеску ЭАС и поливинилхлорид. $C_{\text{ЭАС}} = 0,1; 1; 3; 5\%$. Соотношение ПВХ:ДФ = 1:3. Перемешивание продолжают до полной гомогенизации смеси.

Мембранную композицию выливают в чашку Петри диаметром 95 мм и оставляют на воздухе до полного удаления растворителя [7,8]. Перед работой КПАВ-электроды кондиционировали 24 ч в $1 \cdot 10^{-3}$ М растворе определяемого иона.

Исследования объёмных свойств мембран при постоянном токе проводились с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрирующих) электродов. Напряжение на мембране при прохождении тока регистрировали с помощью двух электродов сравнения подключенных к высокоомному вольтметру В7-26. Источником поляризации служил гальваностат. Для контроля величины силы тока в цепи (5 мкА) нами использовался микроамперметр М244.

Потенциометрические измерения проводили на иономере универсальном И-160, с погрешностью ± 1 мВ; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ; индикаторный электрод – твердоконтактный (электронный проводник – графит) КПАВ-сенсор.

Результаты и их обсуждение

Состав электродно-активных соединений определяли методом осадительного потенциометрического титрования $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов хлоридов тетраалкиламмония растворами додецилсульфата или тетрафенилбората натрия с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М (рис. 1). Соотношение реагирующих компонентов находили по формуле:

$$\frac{n}{m} = \frac{C_{\text{ТАА}}}{C_{\text{титр}}} \cdot \frac{V_{\text{т.э.}}}{V_{\text{ал}}},$$

где $C_{\text{ТАА}}$ – концентрация ТАА, моль/л; $C_{\text{титр}}$ – концентрация титранта ДДСNa, ТФБNa, моль/л; $V_{\text{т.э.}}$ – объём титранта в точке эквивалентности, мл; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвотной части ТАА, мл.

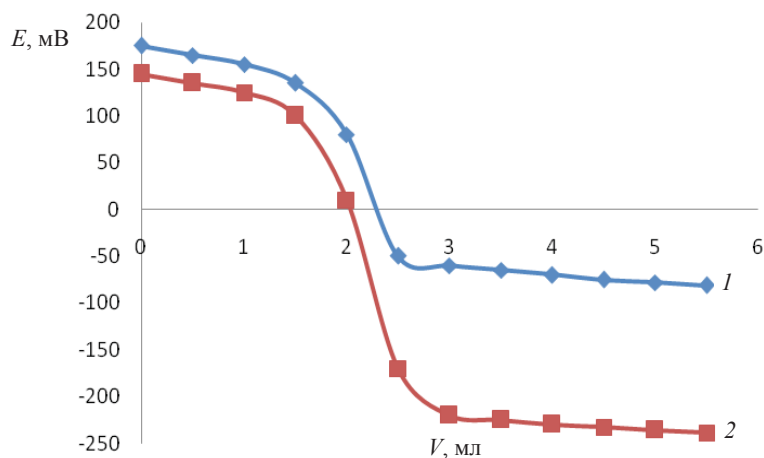


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ДМДСА додецилсульфатом (1) и тетрафенилборатом (2) натрия; $V_{\text{ДМДСА}} = 2,0$ мл; $C_{\text{ДМДСА}} = C_{\text{ДДС}} = C_{\text{ТФБ}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л



Установлено что стехиометрическое соотношение компонентов в ионных ассоциатах ДДС-ТАА, ТФБ-ТАА составляет 1:1.

Условные значения произведений растворимости K_S труднорастворимых соединений определяли обработкой кривых осадительного потенциометрического титрования катионов тетраалкиламмония ($V_{ал}=1,2,3$ мл) додецилсульфатом или тетрафенилборатом натрия ($C = 1 \cdot 10^{-3}$ М). По кривой титрования определяли точку эквивалентности и значения соответствующих потенциалов электрода в точке после момента эквивалентности [9]. Все расчёты проводили исходя из предположения, что после точки эквивалентности электрод сохраняет функцию на додецилсульфат-анионы (тетрафенилборат-анионы), и концентрация свободных анионов титранта равна их аналитической концентрации. Формула для расчёта K_S с учётом вышеизложенных допущений имеет вид [9]:

$$K_S = 10^{\frac{E-E^0}{S}} \cdot \frac{C_{титр} (V - V_{тэ})}{V_{ал} + V}$$

где E – значение потенциала, найденное по кривой титрования после конечной точки титрования (КТТ), мВ; E^0 – стандартный потенциал, мВ; S – угловой коэффициент электродной функции, мВ/рС; $C_{титр}$ – концентрация титранта, М; $V_{тэ}$ – объём титранта в точке эквивалентности, мл; $V_{ал}$ – объём аликвотной части ТАА, мл; V – объём додецилсульфата (тетрафенилбората) натрия после конечной точки титрования, мл.

Величины условных произведений растворимости ионных ассоциатов тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония представлены в табл. 1. С увеличением длины углеводородного радикала и молекулярной массы соединений K_S уменьшается. Тетрафенилбораты и додецилсульфаты тетраалкиламмония обладают необходимыми для их использования в качестве ЭАС потенциометрических сенсоров свойствами: достаточно малорастворимы в воде, отличаются простотой получения, устойчивой агрегатной формой (выдерживают нагревание до 60 °С).

Таблица 1

Произведения растворимости электродно-активных веществ КПАВ-селективных мембран.

$$C_{ТАА} = C_{ДДС} = C_{ТФБ} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М } (n = 3, p = 0,95)$$

Органический ионообменник	pK_S	Растворимость, моль/л
БДМТДА-ДДС	9,67±0,13	$1,5 \cdot 10^{-5}$
БДМДДА-ДДС	7,65±0,09	$1,5 \cdot 10^{-4}$
ДМДСА-ДДС	9,34±0,18	$2,1 \cdot 10^{-5}$
БДМТДА-ТФБ	13,28±0,12	$2,3 \cdot 10^{-7}$
БДМДДА-ТФБ	11,35±0,24	$2,1 \cdot 10^{-6}$
ДМДСА-ТФБ	9,80±0,21	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Оценка констант мембранного равновесия. Исследуемые мембраны представляют собой поливинилхлоридную матрицу, пластифицированную дибутилфталатом и включающую диспергированную водную фазу. Органические ионообменники имеют ограниченную растворимость в воде, однако, находясь в органической фазе, могут переходить в водную фазу или анализируемый раствор при функционировании электродов.

Равновесие на границе раздела фаз мембрана – раствор характеризуется константой мембранного равновесия, объединяющей константу ассоциации ионообменника в органической фазе, константу экстракции, константу, обратную произведению активностей ионов ЭАС в насыщенном растворе [3].

Константа мембранного равновесия рассчитывается по формуле:

$$K_{м.р.} = \frac{C_{ЭАС}^м}{K_S}$$

где $C_{ЭАС}^м$ – концентрация ионного ассоциата в фазе мембраны; K_S – произведение растворимости ЭАС.

Условные константы экстракции органических ионообменников характеризуют равновесие в системе вода/дибутилфталат в фазе мембран и рассчитываются по формуле:

$$K_{эк} = K_{м.р.} \cdot C_{ЭАС}^м \cdot 10^{\frac{E_{H_2O}^0}{S}}$$

где $E_{H_2O}^0$ – величина потенциала электрода в воде, мВ; S – угловой коэффициент электродной функции, мВ/рС [3].

В ряду гомологов солей тетраалкиламмония константы мембранного равновесия и экстракции возрастают с увеличением длины углеводородного радикала гомологов (табл. 2).

Таблица 2

Константы мембранного равновесия, условные константы экстракции и кажущиеся константы диссоциации ионных ассоциатов тетрафенилборатов и алкилсульфатов тетраалкиламмония ($C_{ЭАС} = 3\%$)

Органический ионообменник	$K_{м.р.}$	$K_{эк}$	K_d
БДМТДА-ДДС	$1,4 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^8$	$0,9 \cdot 10^{-3}$
БДМДДА-ДДС	$1,3 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^8$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
ДМДСА-ДДС	$6,6 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
БДМТДА-ТФБ	$5,7 \cdot 10^{11}$	$2,2 \cdot 10^{12}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$
БДМДДА-ТФБ	$6,8 \cdot 10^9$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$
ДМДСА-ТФБ	$1,9 \cdot 10^8$	$4,0 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$

Сопротивление мембран. Изучение сопротивления мембраны в условиях постоянного тока является основой в формировании представле-



ний о механизме переноса иона внутри нее и на границе раздела мембрана–раствор, позволяет объяснить ионную селективность мембран и закономерности функционирования селективных электродов на их основе.

Для получения информации о закономерностях функционирования мембран на основе ионообменников – ионных ассоциатов солей тетраалкиламмония с додецилсульфатом или/и тетрафенилборатом натрия нами проведены исследования процессов переноса ионов ПАВ в условиях постоянного тока методом приложенного потенциала.

Метод приложенного потенциала, применимый к мембранным системам, дает информацию об ионах – основных переносчиках заряда, об обратимости ионообменных процессов на границе мембрана – раствор, о скоростях протекания в мембранах элементарных процессов и о лимитирующей стадии процесса переноса ионов.

С целью получения некоторых данных о транспорте ионов в мембранах на основе изучаемых ионных ассоциатов были определены зависимости сопротивления мембран от времени и концентрации внешнего раствора, контактирующего с мембраной.

Пример зависимости сопротивления мембраны от времени эксперимента представлен на рис. 2. Значение падения напряжения на мембране не изменяется по величине при смене направления тока. Это свидетельствует о том, что происходит обратимый ионный обмен между мембраной и внешним раствором. Ход зависимости сопротивления мембран от времени практически идентичен для всех исследуемых мембран. После смены направления тока сопротивление изменяется в течение 30–40 мин, затем достигает стационарного значения, которое характеризует наступление равновесия обменных процессов на границе мембрана – раствор.

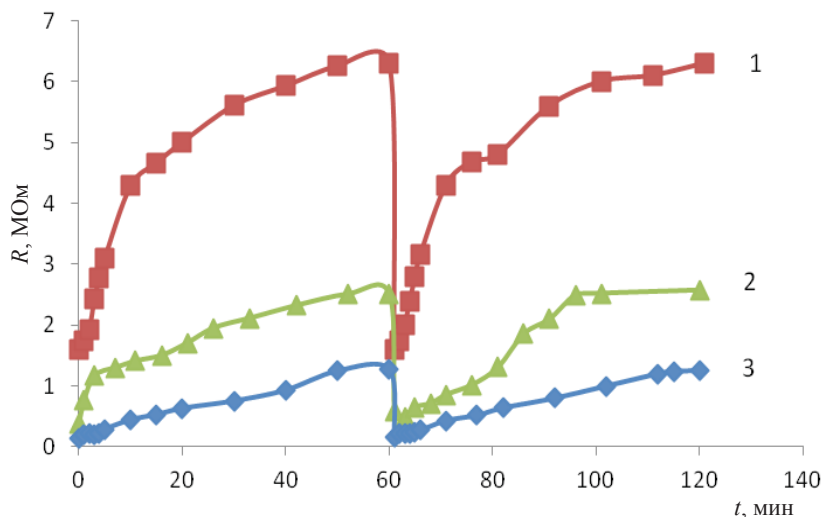


Рис. 2. Зависимость сопротивления ионообменной мембраны на основе БДМДДА-ДДС от времени; пропускаемое вещество БДМДДА; $C_{ЭАС}$: 0,1% (1), 1% (2), 5% (3)

Для всех исследуемых мембран наблюдается уменьшение стационарного сопротивления с увеличением концентрации ПАВ, контактирующих с мембраной (рис. 3, табл. 3). Это объясняется возрастанием количества поглощенных мембраной ионов из раствора и, следовательно, увеличением концентрации подвижных носителей заряда в мембранной фазе, которые при неизменной концентрации ионообменника определяют ее электрическую проводимость.

С увеличением длины алкильного радикала молекул КПАВ, входящих в состав ЭАС мембраны, стационарное сопротивление незначительно возрастает (см. табл. 3). Это свидетельствует о том, что с увеличением числа атомов углерода в

молекуле тетраалкиламмония подвижность его в фазе мембраны незначительно уменьшается.

Значение стационарного сопротивления для фоновых мембран гораздо больше, чем для мембран с ЭАС, что связано с малой скоростью проникновения подвижных переносчиков в фазу мембраны из-за больших энергетических барьеров на границе мембрана – раствор (см. табл. 3). Количество собственных ионообменных центров в мембране без ЭАС настолько мало, что практически не оказывает влияния на скорость установления обменных процессов на границе мембрана – раствор. Накопление подвижных носителей заряда в мембране без ЭАС происходит за счет поглощения мембраной ионов из раствора.

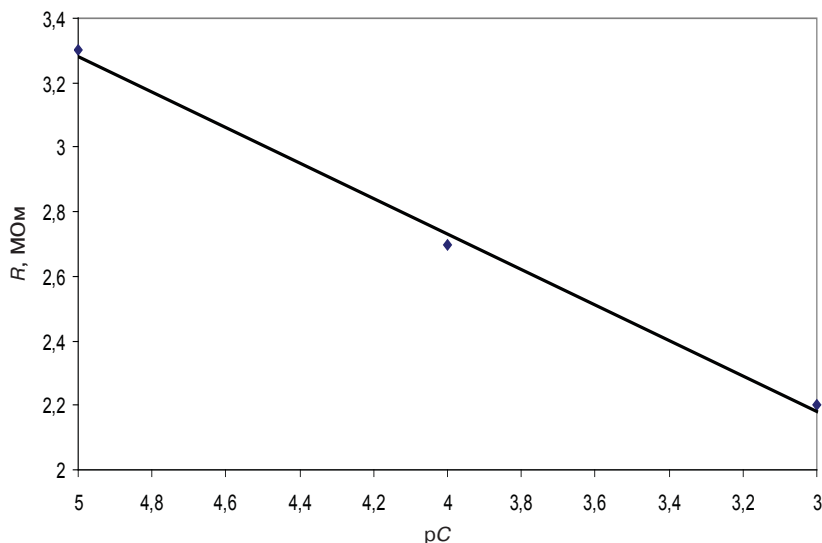


Рис. 3. Зависимости сопротивления ионообменной мембраны на основе БДМТДА-ДДС от концентрации внешнего раствора БДМТДА

Таблица 3
Электрическое сопротивление полимерных пластифицированных мембран ($n = 3, p = 0,95$)

ЭАС	Внешний раствор	C, M	$R_{нач}$, MOhm	$R_{стац}$, MOhm
БДМТДА-ДДС	БДМТДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,30	$2,2 \pm 0,2$
		$1 \cdot 10^{-4}$	0,58	$2,7 \pm 0,2$
		$1 \cdot 10^{-5}$	0,89	$3,3 \pm 0,3$
БДМДДА-ДДС	БДМДДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,5	$2,7 \pm 0,3$
		БДМТДА	$1 \cdot 10^{-3}$	0,41
Фоновая мембрана	ЦП	$1 \cdot 10^{-3}$	4,60	$11,4 \pm 0,5$

По стационарному значению сопротивления можно сделать вывод об оптимальной концентрации ионообменника в фазе мембраны (см. рис. 2). При содержании ЭАС в фазе мембраны менее 1% происходит резкое увеличение сопротивления мембраны, т.е. оно стремится к значению, характерному для фоновой мембраны, следовательно, в таком случае носителей заряда в мембране не достаточно для быстрого ионообменного процесса. При концентрации ЭАС более 1% сопротивление мембраны изменяется незначительно.

Оценка кажущихся констант диссоциации органических ионообменников в фазе мембраны. Удельная электропроводность мембран рассчитывается по формуле

$$\chi = \frac{l}{R\pi r^2}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

где l – толщина мембраны, см; R – стационарное сопротивление мембраны, Ом; r – радиус мембраны, см.

Общей тенденцией для мембран с различной концентрацией ЭАС является уменьшение удельной электропроводности в первые 3–4 суток контакта с раствором ПАВ, после чего она достигает постоянного значения [10, 11]. Удельная электропроводность исследуемых мембран в стационарных условиях возрастает с увеличением концентрации ионообменника в фазе мембраны (рис. 4). Такая зависимость свидетельствует о диссоциации электродно-активного компонента.

Расчет кажущихся констант диссоциации ионных ассоциатов тетрафенилбората и додецилсульфата с солями тетраалкиламмония в фазе мембраны рассчитывали графическим методом Краусса–Брея [12]. При этом полагали, что равновесие между ионами и ассоциатами при низких концентрациях подчиняется закону разбавления Оствальда: $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$, где C – общая молярная концентрация соединения, α – степень диссоциации [13]. Выражая α через относительную эквивалентную электропроводность λ/λ_0 (λ – эквивалентная электропроводность, λ_0 – предельная электропроводность), получаем следующее выражение для константы диссоциации: $K_d = \frac{C \lambda^2}{\lambda_0^2 (1 - \lambda/\lambda_0)}$. Константы диссоциации исследуемых соединений оценивали с помощью метода Фуосса–Краусса, преобразуя последнее выражение как: $1/\lambda = 1/\lambda_0 + (\lambda C) / K_d \lambda_0^2$ [12]. Зависимость $1/\lambda$ от λC выражается прямой с угловым коэффициентом, которая отсекает на оси ординат отрезок, равный $1/\lambda_0$. По полу-

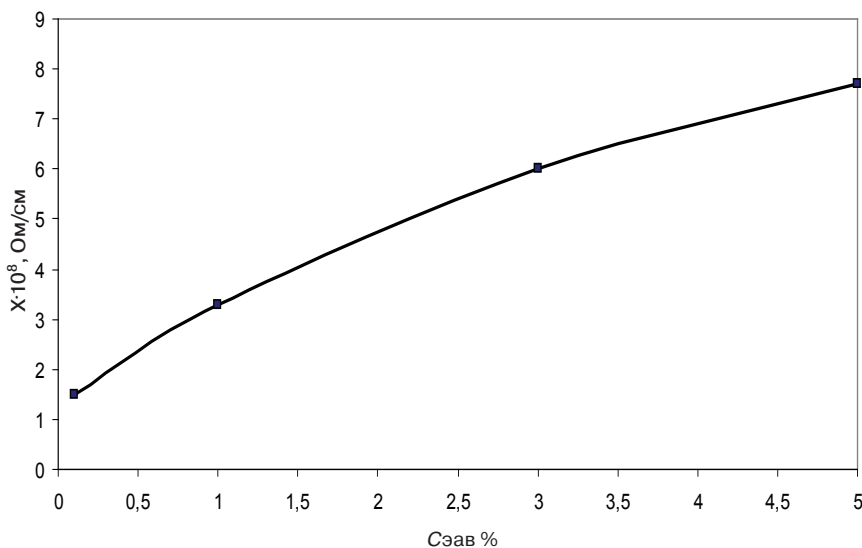


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности мембран на основе БДМДДА-ДДС от концентрации ЭАС в фазе мембраны

ченными величинами $1/\lambda_0$ и тангенса угла наклона рассчитаны величины констант диссоциации (см. табл. 2).

Рассчитанные значения констант диссоциации ионообменников показали, что все исследуемые ионные ассоциаты находятся в фазе мембраны в диссоциированном состоянии. С увеличением числа атомов углерода в гидрофобном радикале катионов тетраалкиламмония, входящего в состав ЭАС, константа диссоциации уменьшается, что, по-видимому, обусловлено усилением гидрофобных свойств ПАВ.

Выводы

Установлено, что стехиометрическое соотношение компонентов в электродно-активных соединениях тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония составляет 1:1. Рассчитаны условные значения произведений растворимости, растворимость, константы мембранного равновесия, экстракции и диссоциации органических ионообменников в фазе мембран и установлена их зависимость от гидрофобности катиона поверхностно-активного вещества. Установлено сопротивление мембран в зависимости от времени, концентрации внешнего раствора ПАВ, длины углеводородного радикала переносимого ПАВ и концентрации ЭАС в фазе мембраны. Показано, что оптимальной концентрацией ионообменника является 1–5% от общей массы компонентов мембраны.

Список литературы

1. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2007. 240 с.

2. Миттел К. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М.: Мир, 1980. 598 с.
3. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов: Наука, 2008. 179 с.
4. А.с. 1557508 Россия. Состав мембраны пленочного ионоселективного электрода для определения катионов гетероциклических четвертичных аммониевых оснований / К. Н. Михельсон, В. А. Засорина, А. М. Пинчук, А. В. Подгорный, А. С. Штепанет // Бюл. изобр. 1990. № 14.
5. Vytras K., Dajkova M. Coated-wire organic ion-selective electrodes in titrations based on ion-pair formation // Anal. Chim. Acta. 1982. Vol. 141. P. 377–382.
6. Пат. 214110 Рос. Федерация, 6G01 №27/42. Способ раздельного определения анионных, катионных и неионогенных ПАВ / Кулапин А. И., Аринушкина Т. В. // Бюл. изобр. 1999. № 31.
7. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Науч. мир. 1989. 272 с.
8. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт. М.: Мир, 1985. 280 с.
9. Марьянов Б. М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 2001. 158 с.
10. Кулапин А. И., Михайлова А. М., Матерова Е. А. Селективные твердоконтактные электроды для определения ионогенных поверхностно-активных веществ // Электрохимия. 1998. Т. 34, № 4. С. 421–426.
11. Кулапин А. И., Михайлова А. М., Кулапина Е. Г. Стабилизация потенциала твердоконтактных сенсоров, селективных к поверхностно-активным веществам // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 5. С. 651–656.
12. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия, 1973. 376 с.
13. Omar M. A., Abdelmageed O. H., Attia T. Z. Kinetic spectrophotometric determination of certain cephalosporins in pharmaceutical formulations // Intern. J. Anal. Chem. 2009. Vol. 12, № 7. P. 645–656.



УДК 543.554.6:

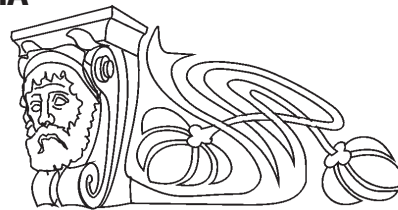
ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕФУРОКСИМА И ЦЕФУРОКСИМ АКСЕТИЛА В БИОЛОГИЧЕСКИХ И ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДАХ

О. И. Кулапина¹, М. С. Михайлова², Е. Г. Кулапина²

¹Саратовский государственный медицинский университет

²Саратовский государственный университет

E-mail: Kulapinaeg@mail.ru



Разработаны потенциметрические сенсоры на основе ионных ассоциатов цефуроксима с катионами тетраалкиламмония. Сенсоры обеспечивают широкий диапазон определяемых содержаний антибиотиков $1 \cdot 10^{-4}$ ($8 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ М; предел обнаружения антибиотиков составляет $n \cdot 10^{-5}$ (10^{-6}) М, что позволяет использовать сенсоры для определения цефуроксима и цефуроксим аксетила в биологических средах (ротовой жидкости) для корректировки и оптимизации курса лечения, а также для определения основного вещества в лекарственных препаратах.

Ключевые слова: цефуроксим, цефуроксим аксетил, водные среды, ротовая жидкость, сенсоры.

Ionometric Determination of Cefuroxime and Cefuroxime Axetil in Biological and Medical Treatment

O. I. Kulapina, M. S. Mikhailova, E. G. Kulapina

Potentiometric sensors based on ion associates cefuroxime with tetraalkylammonium cations were developed. Sensors exhibited linear response toward antibiotics in the range from $1 \cdot 10^{-4}$ ($8 \cdot 10^{-5}$) to $1 \cdot 10^{-2}$ M. The detection antibiotic limit was $n \cdot 10^{-5}$ (10^{-6}) M. Therefore sensors may be used for determination of cefuroxime and cefuroxime axetil in biological liquid (oral fluid) to correction and optimize of the medical treatment, as well as to pure identify of drugs.

Key words: cefuroxime, cefuroxime axetil, water objects, oral fluid, sensors.

Введение

Бета-лактамы – самая большая группа антимикробных препаратов, которая составляет 25% от общего числа антибактериальных препаратов. Эта группа включает в себя множество наименований, объединенных наличием в их химической структуре β-лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при разрушении β-лактамного кольца антимикробная активность препарата теряется. Основные особенности и преимущества перед другими группами лекарственных средств связаны со способностью этих препаратов подавлять рост возбудителей инфекций без серьезного побочного воздействия на организм больного [1].

Большую часть β-лактамов составляют пенициллины и цефалоспорины. В основном это препараты для парентерального применения, которые в настоящее время занимают ведущее место при лечении различных инфекций в стационаре.

В амбулаторной практике широко применяются парентеральные и пероральные цефалоспорины II поколения. Цефуроксим и цефуроксим аксетил в настоящее время рассматриваются как основные препараты для лечения любых внебольничных респираторных инфекций (внебольничной пневмонии, хронического бронхита и других инфекционно-соматических патологий) [1–3]. Авторами работы [4] была показана возможность ступенчатой терапии цефуроксимом больных с внебольничной пневмонией – парентерально, а затем перорально цефуроксим аксетилом. Уровень концентраций цефуроксима в крови при замене цефуроксима на цефуроксим аксетил несколько снижался, но превышал минимально подавляющие концентрации для основных возбудителей.

Высокая эффективность цефуроксим аксетила отмечена у детей и взрослых с острым средним отитом, а также при стрептококковом тонзиллите, фарингите и синусите. Цефуроксим аксетил может назначаться при стафилококковых инфекциях кожи и мягких тканей (мастит, фурункулы), а также при внебольничных инфекциях мочевыводящих путей, главным образом пиелонефрите [5].

Замена карбоксильной группы в цефуроксиме эфирным радикалом (цефуроксим аксетил) придает устойчивость данному соединению в желудочном соке. Известно, что цефуроксим аксетил разлагается в кишечнике до цефуроксима [2]; pH в кишечнике 5,8–6,5 [6].

В настоящее время для определения цефуроксима используются спектроскопические, хроматографические, электрохимические методы [7]. Многие из этих методов требуют дорогостоящего оборудования, реактивов, высококвалифицированных операторов, отличаются длительностью и не применимы для экспресс-контроля за содержанием антибиотиков в клинических и биохимических лабораториях.

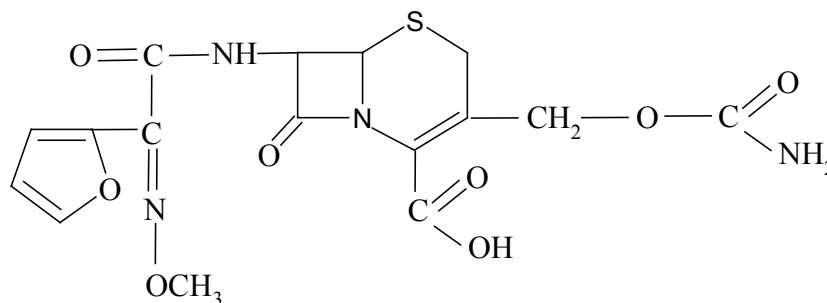
Для экспрессного определения цефуроксима и цефуроксим аксетила в водных средах и ротовой жидкости (ЖРП) нами разработаны потенциметрические сенсоры на основе органических ионообменников антибиотиков с катионами тетраалкиламмония.



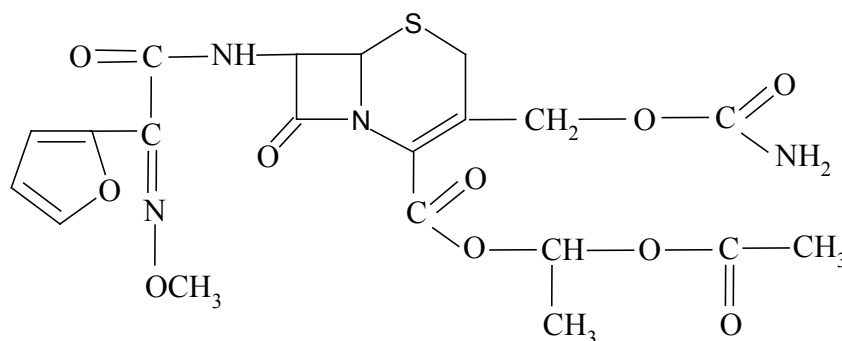
Экспериментальная часть

В работе использовались цефуроксим в виде натриевой соли – порошок для инъекционных растворов – цефурабол (производитель

ООО «АБОЛмед», г. Новосибирск) и цефуроксим ацетил (фирма производитель Glaxo Operation UK Limited, UK) фармакопейной чистоты:



Цефуроксим (Cefur1)



Цефуроксим ацетил (Cefur2)

Цефуроксим – антибиотик кислотного типа, полностью диссоциирует при pH = 5 и выше. В водных растворах (pH~6,0), крови человека (pH~7), жидкости ротовой полости (pH ~ 6,8–7,4) антибиотики присутствуют в виде однозарядных ионов [8].

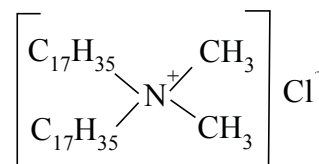
Исходные $1 \cdot 10^{-1}$ М водные растворы антибиотиков готовили по точным навескам пре-

паратов в дистиллированной воде; учитывалось содержание основного вещества для цефуроксим ацетил. Рабочие растворы (свежеприготовленные) концентраций $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ М получали последовательным разбавлением исходных.

В качестве электродноактивных веществ (ЭАВ) применяли ионные ассоциаты цефуроксима с катионами тетраалкиламмония:

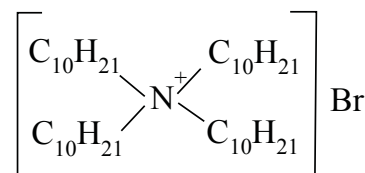
Диметилдистеарилламмония
хлорид

ДМДСА



Тетрадециламмония
бромид

ТДА



Образование ионных ассоциатов цефуроксима с катионами тетраалкиламмония происходит по карбоксильной группе исследуемых лекарственных веществ:



В делительную воронку помещали раствор ТДА или ДМДСА в хлороформе ($C=1 \cdot 10^{-2}$ М) и водные растворы антибиотика ($C=1,5 \cdot 10^{-2}$ М) при соотношении объемов растворов антибиотик: соль тетраалкиламмония = 1:2. Смесь встряхивали в



течение двух часов, хлороформный слой отделяли от водной фазы в предварительно взвешенный бюкс, и испаряли хлороформ на водяной бане при температуре 50–60 °С с целью избежания разложения электродно-активных веществ.

В качестве инертной матрицы для изготовления мембран использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, «ч.д.а», растворитель-пластификатор – дибутилфталат (ДБФ).

Для приготовления пластифицированных мембран навески электродно-активных веществ растворяли в дибутилфталате при непрерывном перемешивании, затем добавляли циклогексанон и поливинилхлорид, смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации. После чего смесь выливали в чашку Петри и оставляли на воздухе до полного удаления циклогексанона. Получали эластичные и прозрачные мембраны толщиной порядка 0,5 мм. Соотношение поливинилхлорид:дибутилфталат = 1:3; $C_{ЭАВ}$ варьировали в интервале 2,75–5,35%.

Исследовали жидкоконтактные электроды с пластифицированными мембранами собственного изготовления. К тщательно отшлифованному торцу поливинилхлоридной трубки приклеивали мембранные диски, диаметр которых соответствовал диаметру трубки. Клей получали растворением 0,5 г поливинилхлорида и 0,25 г дибутилфталата в 5 мл циклогексанона. В качестве внутренних растворов сенсоров применяли смесь хлорида натрия $1 \cdot 10^{-1}$ М и антибиотика $1 \cdot 10^{-3}$ М в соотношении по объему 1:1. ЭДС цепи измеряли на иономере универсальном И-160 (погрешность измерения ± 1 мВ), электрод сравнения – хлорид-серебряный.

Контроль рН растворов проводили на иономере рХ-150 М со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Коэффициенты потенциометрической селективности ($K_{сел}$) сенсоров определяли методом бионных потенциалов и смешанных растворов [9].

Для спектрофотометрического исследования состояния антибиотиков в водных и биологических средах готовили исходные растворы (1 мг/мл), из которых получали растворы 100 мкг/мл. Спектры поглощения снимали для водных растворов и на фоне ротовой жидкости при концентрациях цефуроксима и цефуроксим ацетата 1–50 мкг/мл.

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, совмещенным с IBM PC; использовались кюветы из кварцевого стекла $l=1$ см.

Для спектрофотометрического исследования поведения антибиотиков в ротовой жидкости пробы ЖРП центрифугировали 10–20 мин при

3500 об/мин, затем проводили осаждение белков сульфатом цинка в среде гидроксида натрия, снова центрифугировали 10–20 мин при 3500 об/мин. В подготовленные пробы ротовой жидкости вносили различные добавки антибиотиков; снимали их спектры поглощения относительно ЖРП без антибиотиков.

Исследования проводили для групп практически здоровых лиц ($n = 10$, средний возраст 20 ± 2 года) и больных с инфекцией верхних дыхательных путей, принимающих цефуроксим ацетил (препарат «Зиннат») 250 мг 2 раза в сутки.

Результаты и их обсуждение

Спектрофотометрически были исследованы водные растворы антибиотиков. Спектры поглощения цефуроксима и цефуроксим ацетата идентичны ($\lambda_{max} = 281$ нм), молярные коэффициенты светопоглощения (ϵ_M) составляют $1,76 \cdot 10^4$ и $1,55 \cdot 10^4$ соответственно. Кислотность свежеприготовленных водных растворов антибиотиков с изменением их концентрации не меняется. Молярные коэффициенты светопоглощения цефуроксима и цефуроксим ацетата в ротовой жидкости равны и составляют $1,25 \cdot 10^4$ ($\lambda_{max} = 275$ нм) (рис. 1).

Известно [10], что λ_{max} и ϵ_M характеризуют природу вещества (длину связи, подвижность π -электронов и вероятность их перехода в возбужденное состояние). Чем больше длина π -системы и выше вероятность, тем больше ϵ_M . Величина ϵ_M исследуемых нами антибиотиков ($n \cdot 10^4$) показывает, что их спектры поглощения обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в заместителе β -лактамного кольца как цефуроксима, так и цефуроксим ацетата. Возможные $n \rightarrow \pi^*$ и $\pi \rightarrow \pi^*$ электронные переходы остальных фрагментов молекул антибиотиков, по-видимому, находятся в той же области длин волн и включены в спектры заместителя β -лактамного кольца, поскольку интенсивности их поглощения в 10–100 раз меньше.

Диапазон линейной зависимости оптической плотности от концентрации антибиотиков составляет 1–50 мкг/мл как в водных средах, так и в ротовой жидкости (при осаждении белков).

Рассмотрим основные электрохимические характеристики исследуемых в настоящей работе сенсоров. Зависимости ЭДС от концентрации антибиотиков идентичны и выполняются в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4}$ ($8 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ М для различных ЭАВ; угловые коэффициенты электродных функций составляют 52–56 мВ/рС. Для сенсоров на основе Cefur-ДМДСА характерен более широкий интервал линейности, угловой коэффициент практически приближен к теоретическому значению.

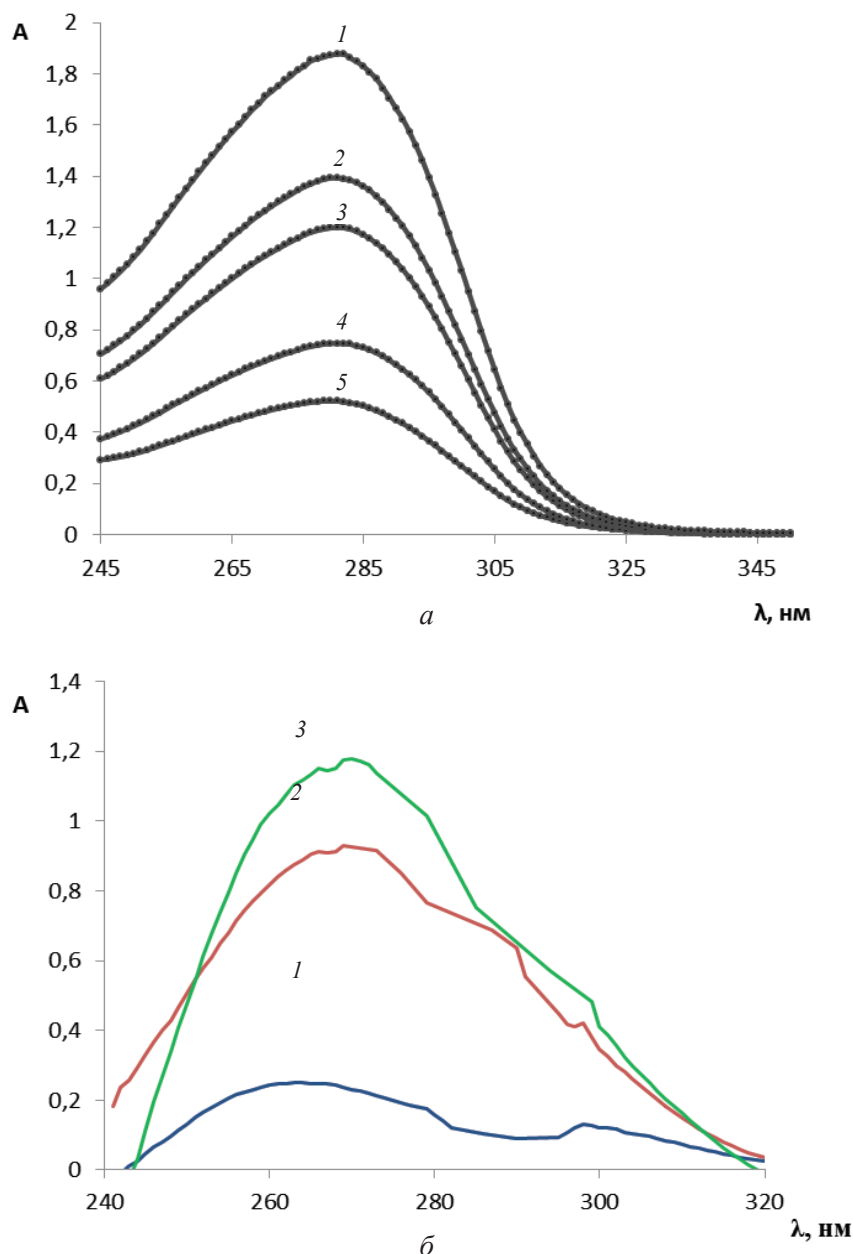
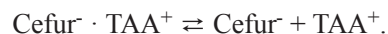


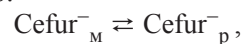
Рис. 1. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефуроксим ацетата (а) и на фоне ротовой жидкости (б) при различных концентрациях, мкг/мл: а – 42,4 (1); 33,9 (2); 27,1 (3); 16,9 (4); 10(5); б – 10,2 (1); 17 (2); 42,4 (3)

Исследовано влияние содержания электро-одно-активных веществ (2,75–5,35%) на электрохимические характеристики сенсоров. Результаты показали, что во всех случаях электродные функции выполняются в интервале концентраций антибиотиков $1 \cdot 10^{-4}$ ($5 \cdot 10^{-5}$) – $1 \cdot 10^{-2}$ М; угловые коэффициенты составляют 52–56 мВ/рС; предел обнаружения – $n \cdot 10^{-5}$ (10^{-6}) М.

Потенциалоопределяющей является реакция ионного обмена на границе мембрана/раствор, с предварительно происходящей диссоциацией ионообменников в фазе мембраны:



Затем происходят ионообменные реакции анионов антибиотиков на границе раздела мембрана-раствор:



$$E = E_0 - 0,059 \cdot \lg C_{\text{Cefur}}$$

По зависимости $E=f(-\lg C_{\text{Cefur}})$ определены пределы обнаружения антибиотиков ($5 \cdot 10^{-5}$ М).

Дрейф потенциала составил 2–4 мВ/сут. Как правило, дрейф потенциала сенсоров обусловлен изменением в структуре поверхности



мембраны и растворением ионообменника в исследуемом растворе. Электроды на основе различных ЭАВ обладают стабильными электрохимическими и операционными характеристиками в течение 3 месяцев.

Коэффициенты потенциометрической селективности сенсоров к другим цефалоспориновым антибиотикам – цефазолину (Cef), цефалексину (Cefl), цефтриаксону (Ceftr) определяли методом бионных потенциалов, к неорганическим ионам

– методом смешанных растворов (рис. 2, таблица). Выбор мешающих неорганических ионов обусловлен составом ротовой жидкости.

Полученные коэффициенты потенциометрической селективности свидетельствуют о возможности определения индивидуальных цефалоспориновых антибиотиков или их суммарного содержания в присутствии значительных избытков неорганических ионов, что делает возможным применение сенсоров в анализе биологических сред.

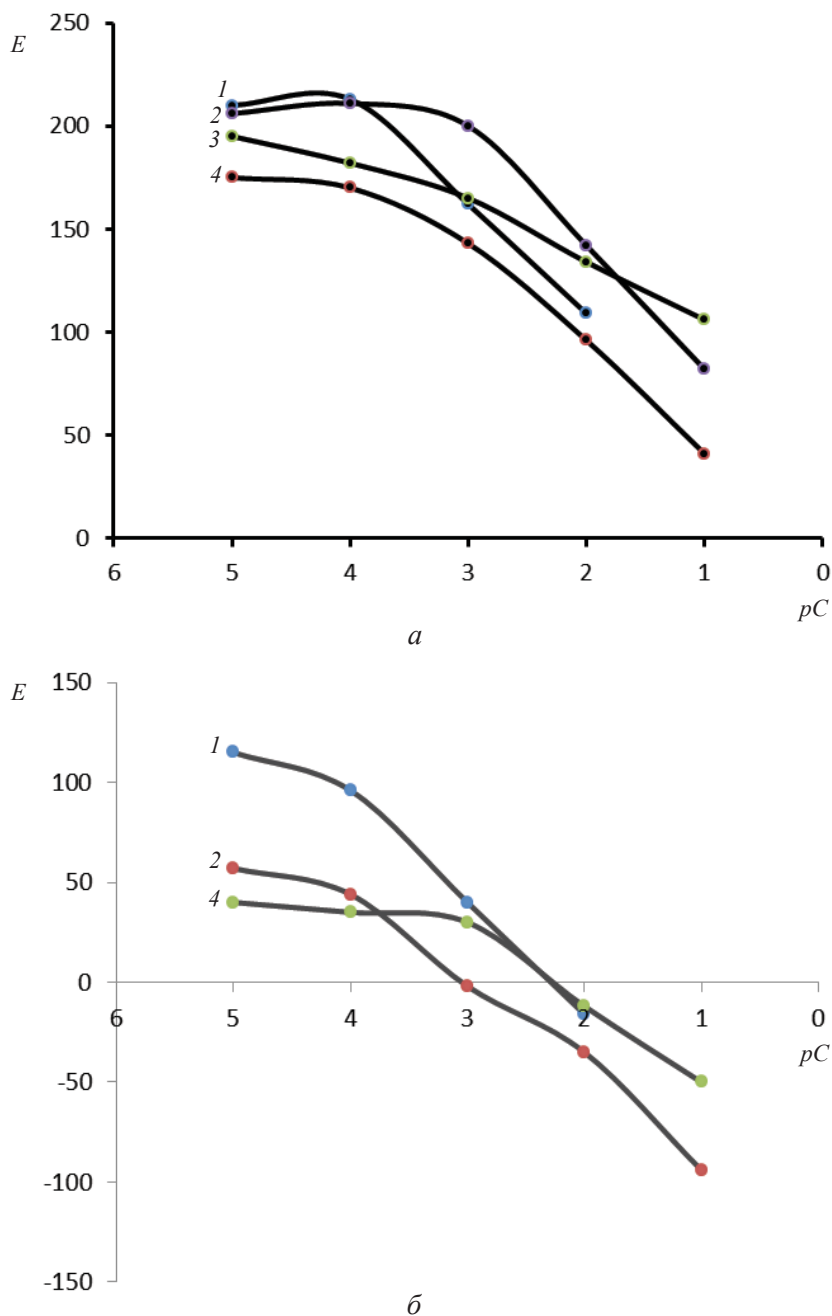


Рис. 2. Зависимость электродных потенциалов сенсоров в растворах некоторых цефалоспоринов от их концентрации: цефуроксим аксетил (1), цефазолин (2), цефтриаксон (3), цефалексин (4). ЭАВ: Cefur-ТДА (а), Cefur-ДМДСА (б)



**Коэффициенты потенциометрической селективности
цефуроксим аксетила к ряду мешающих ионов
($n = 3, p = 0,95$)**

ЭАВ	Мешающий ион	$K_{сел}$
Cefur-ДМДСА	Cl^-	$(6,61 \pm 0,25) \cdot 10^{-2}$
	Br^-	$(8,91 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$
	HCO_3^-	$(6,31 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$
	$H_2PO_4^-$	$(7,94 \pm 0,21) \cdot 10^{-2}$
	HPO_4^{2-}	$(6,31 \pm 0,20) \cdot 10^{-2}$
	J^-	$(8,32 \pm 0,15) \cdot 10^{-2}$
	Cef	$(1,78 \pm 0,10) \cdot 10^{-1}$
Cefur-TDA	Cef	$(4,31 \pm 0,21) \cdot 10^{-1}$
	Cefl	$5,38 \pm 0,15$

Электроаналитические характеристики сенсоров на фоне ротовой жидкости

В качестве объекта исследования нами была выбрана ротовая жидкость. Из литературных данных известно, что в каждый данный момент времени плазма крови превращается в некоторое количество ЖРП, поэтому можно считать, что концентрация лекарственного препарата в ЖРП соответствует концентрации его в плазме крови [11–13].

Установлено уменьшение интервала линейности и углового коэффициента электродной функции в ЖРП вследствие высокой ионной силы раствора и «белкового отравления» поверхности мембран. Интервал линейности электродной функции составляет $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-5}$ М, предел обнаружения цефуроксима и цефуроксим аксетила $5 \cdot 10^{-5}$ М. Полученные градуировочные характеристики являются воспроизводимыми и увеличение времени кондиционирования не влияет на них. Для ионметрических определений антибиотиков нет необходимости проводить осаждение белков.

**Методика ионметрического определения
цефуроксима и цефуроксим аксетила
в ротовой жидкости**

• Пробоподготовка ЖРП. Отбор проб смешанной слюны осуществляли путем сплевывания ротовой жидкости в чистые сухие полиэтиленовые пробирки. Пробу отбирали спустя 1–2 ч после приема пищи, перед сбором ротовую полость ополаскивали водой. Пробу ЖРП центрифугировали в течение 15 мин при 3500 об/мин. Перед измерениями индикаторный электрод кондиционировали в ЖРП практически здорового человека в течение 20–30 мин.

• Для приготовления 10^{-1} М растворов цефуроксима и цефуроксим аксетила соответствующие навески антибиотиков растворяли в дистиллированной воде в мерной колбе на 25 мл. Последовательным разбавлением готовили растворы $1 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $1 \cdot 10^{-4}$ М.

• Для приготовления серии растворов цефуроксима и цефуроксим аксетила на фоне ЖРП с внесенными добавками антибиотиков, отбирали 0,3 мл водных растворов антибиотиков соответствующей концентрации (внесенные добавки) и до 3 мл добавляли надосадочной жидкости ЖРП, перемешивали и проводили измерения ЭДС. Строили зависимость ЭДС, мВ – $-\lg C_{сфур}$. Измеряли ЭДС в пробах ротовой жидкости больных и по градуировочному графику определяли содержание цефуроксима и цефуроксим аксетила. Для исследуемой группы больных показано, что максимальное содержание цефуроксим аксетила составляет 77 мкг/3 мл при индивидуальных колебаниях от 30 до 60 мкг/3 мл ротовой жидкости.

С учетом сложности анализируемых объектов и самого определяемого вещества достоверность полученных результатов оценивалась следующим образом. В пробы ЖРП здорового человека вводили определенные добавки стандартных растворов цефуроксима и цефуроксим аксетила, далее пробы проводили через все операции пробоподготовки, измеряли величины ЭДС и по градуировочному графику определяли содержание антибиотиков. Погрешность определения не превышала 10%.

Таким образом, разработанные сенсоры позволяют проводить определение цефуроксима и цефуроксим аксетила в водных и биологических средах и могут быть использованы для определения основного вещества в лекарственных препаратах и контроля за содержанием антибиотиков в ротовой жидкости для корректировки и оптимизации курса лечения.

Список литературы

1. Яковлев В. П., Яковлев С. В. Антибактериальные препараты : современное состояние и перспективы // Антибиотики и химиотерапия. 2001. Т. 46, № 11. С. 19–22.
2. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М. : Нов. волна, 2006. 1206 с.
3. Сорочкина Е. В. Рациональное использование антибиотиков на основе их фармакокинетики при пневмонии у детей раннего возраста // Пульмонология. 2002. № 1. С. 42–47.
4. Яковлев С. В., Суворова М. П., Дворецкий Л. И., Власенко Н. А., Шахова Т. В. Ступенчатая терапия внебольничной пневмонии. Результаты исследования цефуроксима и цефуроксим аксетила // Антибиотики и химиотерапия. 1998. № 6. С. 7–11.



5. Яковлев С. В. Современное значение цефалоспоринов в стационаре // РЖМ. Антибиотики. 2005. Т. 13, № 10. С. 1125–1129.
6. Агаджанян Н. А., Тель Л. З., Циркин В. И., Чеснокова С. А. Физиология человека. СПб.: СОТИС, 1998. 537 с.
7. Кулапина Е. Г., Барина О. В., Кулапина О. И., Утц И. А., Снесарев С. В. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах // Антибиотики и химиотерапия. 2009. Т. 54, № 9–10. С. 53–60.
8. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь: Изд-во Тверск. гос. ун-та, 2009. 40 с.
9. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980. 240 с.
10. Шмидт В. Оптическая спектроскопия для химиков и биологов. М.: Техносфера, 2007. 368 с.
11. Бегн Э. Клиническая фармакология. М.: Бином, 2004. 104 с.
12. Гончаров И. Б., Ковачевич И. В., Репенкова Л. Г., Кондратенко С. Н., Стародубцев А. К. Влияние антиортостатической гипокинезии на фармакокинетику ацетаминофена и распределение его в слюне здоровых добровольцев // Хим.-фарм. журн. 2009. Т. 43, № 5. С. 3–6.
13. Стародубцев А. К., Золкина И. В., Кондратенко С. Н., Белякова Г. А. Изучение фармакокинетики пентоксифиллина по динамике его распределения в крови и слюне здоровых добровольцев // Хим.-фарм. журн. 2008. Т. 42, № 1. С. 3–5.

УДК 543.54:547

О КАТИОННОМ СОСТАВЕ НЕКОТОРЫХ ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ ВОД

Е. И. Селифонова, Р. К. Чернова, О. С. Евсеева

Саратовский государственный университет
E-mail: selif-ei@yandex.ru

Методом капиллярного электрофореза исследовано 15 проб бутилированных, питьевых и природных вод на содержание ионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ . Из всех исследованных вод лишь в бутилированной воде «НОВОТЕРСКАЯ» отмечено превышение ПДК по всем указанным ионам, за исключением Mg^{2+} ; ионы бария в водах не обнаружены. Очистка воды с помощью фильтра «ГЕЙЗЕР» понижает содержание Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и значительно K^+ .

Ключевые слова: капиллярный электрофорез, электрофореграмма, катионы металлов, вода, способы очистки.

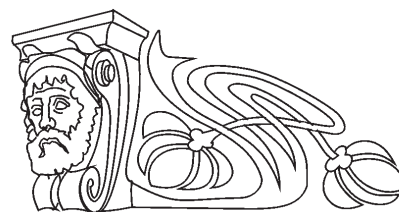
About Cationic Composition of Some Drinking and Natural Waters

E. I. Selifonova, R. K. Chernova, O. S. Yevseyeva

15 sample of bottled, drinking and natural waters were examined for content of cations Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ by the method of a capillary electrophoresis. Excess of maximum permissible concentration is noted over all specified ions, except for Mg^{2+} only in bottled water «NOVOTERSKAY», Ba^{2+} in waters is not found in any of the test water. Water purification by means of the «GEYSER» filter lowers the content of Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and K^+ is considerably.

Key words: capillary electrophoresis, electrophoretogram, metal cations, water purification methods.

Природные и питьевые воды обычно содержат набор катионов щелочных и щелочно-земельных элементов. Так, ионы натрия, калия, кальция и магния присутствуют во всех при-



родных водах. Количество ионов натрия может колебаться от нескольких мг/л (ультрапресные воды) до десятков и даже сотен г/л (рассолы). Содержание ионов калия в природных водах обычно значительно меньше, что объясняется повышенной сорбцией калия поглощающим комплексом почв и пород, а также расходом его на питание растений [1]. Ионы кальция и магния обуславливают жесткость воды – показатель крайне важный с точки зрения экологической безопасности. Превышение нормативов по жесткости чревато заболеваниями желудочно-кишечного тракта, почек, провоцирует появление экзем. Поэтому обычно устраняют повышенную жесткость воды [2]. Низкое качество питьевой воды провоцирует также заболевания сердечно-сосудистой и костной систем [3].

Присутствие в поверхностных водах ионов аммония связано, главным образом, с процессами биохимической деградации белковых веществ, дезаминирования аминокислот, разложения мочевины под действием уреазы. Основными источниками поступления ионов аммония в водные объекты являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, поверхностный сток с сельхозугодий при использовании аммонийных удобрений,



а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности. Ионами аммония обычно обогащены воды нефтяных месторождений, в которых их содержание может превышать 100 мг/л. Повышенное содержание солей аммония в водном объекте указывает на ухудшение его санитарного состояния [4].

Такие элементы, как литий, стронций, барий относятся ко второму классу опасности. Ис-

точником этих токсичных элементов является артезианская вода.

В настоящей работе методом капиллярного электрофореза определено содержание Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ в 15 пробах питьевых и природных вод г. Саратова и оценена эффективность некоторых применяемых в быту способов очистки воды.

В табл.1 представлены места отбора проб воды и способы их очистки.

Таблица 1

Типы отобранных проб и примененные способы очистки воды

№	Исследуемый тип воды	Место отбора пробы	Способ очистки воды	Применяемые ГОСТы
1	Водопроводная	Фрунзенский р-н, ул. Рахова/Белоглинская, д. 75/81	Без очистки	<ul style="list-style-type: none"> Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592-2000 Отбор проб питьевых вод производился по ГОСТ Р 51593-2000 Отбор проб из источников водоснабжения – по ГОСТ 17.1.5.05-85 Аттестованная методика «Измерения массовых концентраций катионов» ПНД Ф 14.1:2.4.267-2000
2			Фильтрование через фильтр «Гейзер» (3 ступени очистки: 1 – взвеси, 2 – растворенные хим.примеси, хлор, тяж. металлы, бактерии, 3 – органические примеси)	
3			Фильтрование («Гейзер»), кипячение в электрочайнике «Tefal express»	
4			Фильтрование («Гейзер»), кипячение в чайнике «Peterhof» на газу	
5		Кировский р-н, ул. Астраханская, 83, 9-й корп. СГУ, лаб. № 7	Кипячение в электрочайнике «Bork»	
6			Отстаивание	
7			Без очистки	
8	Талая (снег)	Фрунзенский р-н, ул. Рахова/Белоглинская, д. 75/81	Без очистки	
9		Кировский р-н, ул. Астраханская, д. 83, 9-й корп. СГУ	Без очистки	

В табл. 2 представлены исследованные бутилированные воды.

Пробоотбор вод осуществляли согласно ГОСТ (см. табл.1). Объем отбираемых проб составлял не менее 100 см³. Отобранную и подготовленную пробу анализировали в течение 1 сут.

ПДК на исследуемые катионы представлены в табл. 3.

Измерения массовой концентрации катионов проводили с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель-103РТ» (внутренний диаметр капилляра 75 мкм, длина капилляра 60 см), оснащенной специализированным программным обеспечением на основе персональ-

ного компьютера Wintel, архитектура x86-64. Эксплуатацию системы «Капель-103РТ» осуществляли согласно [5].

Анализируемую пробу подготавливали фильтрованием в сухую посуду через целлюлозно-ацетатный фильтр (размер пор 0,2 мкм), отбрасывая первые 1,0 см³ фильтрата. В сухую пробирку Эппендорфа помещали 1,0 см³ подготовленной пробы, центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин и регистрировали электрофореграммы подготовленных проб. На рис.1, 2 соответственно представлены примеры электрофореграмм бутилированных вод «Новотерская», «Peggie».



Таблица 2

Исследуемые типы бутилированных вод

№	Торговое название воды	Характеристика воды (производитель)	Применяемые ГСО
1	«Новотерская»	Минеральная целебная природная питьевая лечебно-столовая (ЗАО «Кавминводы» Ставропольский край) ГОСТ 54316-2011	ГСО состава растворов катионов: – аммония (1 мг/см ³) ГСО 7015-93
2	«Белый ключ»	Питьевая артезианская натуральная (Саратовская обл.) ГОСТ Р 52109-2003	– бария (1 мг/см ³) ГСО 7107-94 – калия (1 мг/см ³) ГСО 8092-94
3	«Нартсана»	Минеральная природная столовая (ОАО «Каббалкресурсы» г Нальчик) ТУ 9185-006-03413524-05	– кальция (1 мг/см ³) СО 8065-94
4	«Perrier»	Минеральная природная питьевая столовая (источник Перье, Франция)	– лития (1 мг/см ³) ГСО 7780-2000
5	«Малиновый родник»	Питьевая артезианская (Саратовский р-н) ГОСТ Р 52109-2003	– магния (1 мг/см ³) ГСО 7190-95
6	«Аквामинерале»	Питьевая, первой категории группы компаний «ПЕПСИ-КОЛА» (г. Екатеринбург) ТУ 0131-001-17998155	– натрия (1 мг/см ³) ГСО 8062-94 – стронция (1 мг/см ³) ГСО 7146-95

Таблица 3

ПДК исследуемых катионов для питьевых вод, мг/л

Катионы	c(NH ₄ ⁺)	c(K ⁺)	c(Na ⁺)	c(Li ⁺)	c(Mg ²⁺)	c(Sr ²⁺)	c(Ba ²⁺)	c(Ca ²⁺)
ПДК	2,6	Суммарно 200		0,03	40	7	0,7	160

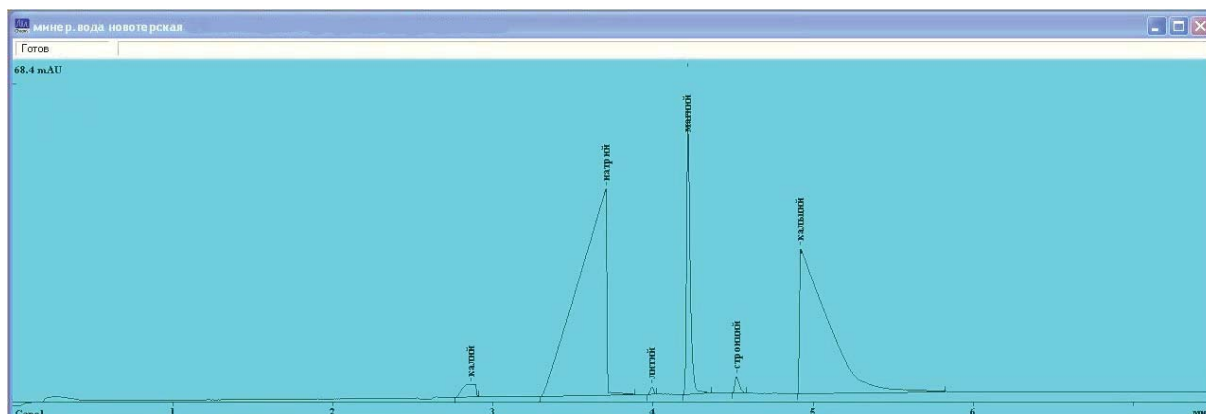


Рис 1. Электрофореграмма бутилированной воды «Новотерская»

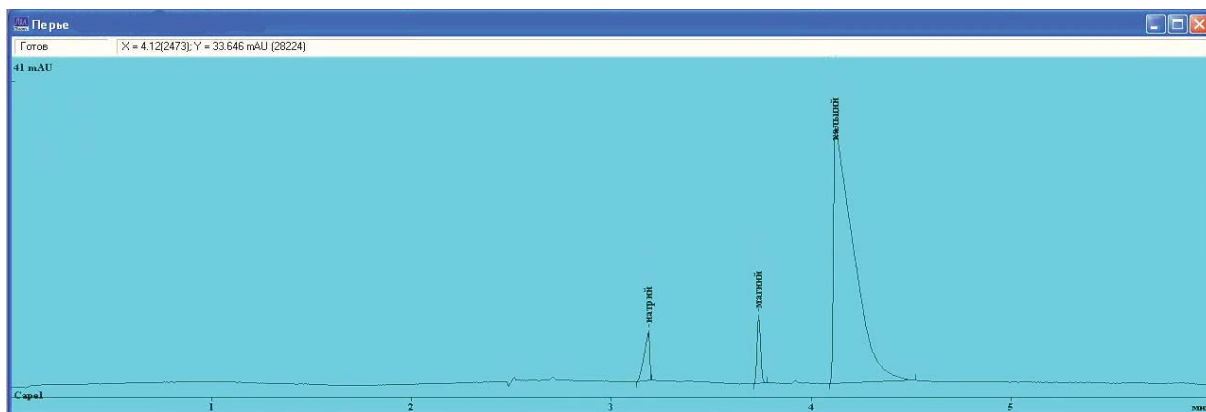


Рис. 2. Электрофореграмма бутилированной воды «Perrier»



Анализ полученных электрофореграмм показал, что во всех бутилированных водах содержатся ионы Na^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} , ионы Li^+ обнаружены в воде «Новотерская», ионы K^+ отсутствуют в водах «Белый ключ», «Perrier», «Нартсана», ионы Sr^{2+} обнаружены в водах «Новотерская», «Белый ключ» и «Нартсана» (табл. 4).

По окончании анализа проверяли правильность автоматической разметки пиков. Прово-

дили идентификацию компонентов в пробе по совпадению времен миграции компонентов в пробе и методом добавок по [6]. Расчет массовых концентраций определяемых ионов проводили согласно [6].

Полученные результаты измерений массовых концентраций анализируемых катионов в пробах питьевых и природных вод представлены в табл. 4.

Таблица 4

Массовые концентрации катионов в пробах вод

Тип воды – водопроводная							
№	Место отбора проб	Способ очистки воды	Массовые концентрации обнаруженных катионов, мг/л				
			K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
1	Фрунзенский р-н, ул. Рахова/Белоглинская, 75/81	Без обработки	1.9±0.4	14±1	10±1	48±5	
2		Фильтрование через фильтр «Гейзер»	–	13±1	9±1	31±3	
3		Фильтрование («Гейзер»), кипячение в чайнике «Tefal Express»	–	21±2	10±1	36±4	
4		Фильтрование («Гейзер»), кипячение в чайнике «Peterhof»	–	65±5	3.5±0.5	9±1	
5	Кировский р-н, ул. Астраханская, 83, 9-й корп. СГУ, лаб. № 7	Без обработки	1.9±0.4	14±1	11±1	49±5	
6		Отстаивание	2.1±0.3	14±1	19±2	49±5	
7		Кипячение в чайнике «Bork»	2.0±0.4	14±1	11±1	52±5	
Тип воды – талая (снег)							
№	Место отбора проб	Массовые концентрации обнаруженных катионов, мг/л					
		NH_4^+	K^+	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	
8	Фрунзенский р-н, ул. Рахова/Белоглинская, 75/81	0.72±0.12	0.63±0.12	0.73±0.12	0.41±0.08	3.1±0.4	
9	Кировский р-н, ул. Астраханская, 83, 9-й корп. СГУ, лаб. № 7	–	9±1	21±2	2.0±0.4	21±2	
Тип воды – бутилированная							
№	Торговое название	Массовые концентрации обнаруженных катионов, мг/л					
		K^+	Na^+	Li^+	Mg^{2+}	Sr^{2+}	Ca^{2+}
10	Новотерская	28±3	$(4.3±0.4) \cdot 10^2$	0.44±0.09	31±3	8±1	$(1.8±0.14) \cdot 10^2$
11	Белый ключ	–	$(1.19±0.12) \cdot 10^2$	–	11±1	0.59±0.12	65±7
12	Perrier	–	9±1	–	3.7±0.5	–	$(1.09±0.11) \cdot 10^2$
13	Акваминерале	0.5±0.1	5.9±0.8	–	0.11±0.02	–	0.98±0.19
14	Малиновый родник	2.3±0.3	27±3	–	8.2±1.1	–	35±3
15	Нартсана	–	0.88±0.18	–	8.4±1.2	0.29±0.06	46±5



Примененные способы очистки воды оказывают определенное влияние на содержание исследуемых катионов. Так, использование фильтра «Гейзер» приводит к полной очистке воды от катионов калия, несколько уменьшает содержание катионов натрия, магния и значительно – катионов кальция (см. табл. 4, п. 1, 2).

Кипячение фильтрованной пробы воды в чайнике без накипи «Peterhof» на газу в течение 5 мин показало значительное уменьшение содержания ионов кальция и магния, что было ожидаемым результатом (см. табл. 4, п. 4). Однако кипячение той же фильтрованной пробы воды в электрическом чайнике «Ворг» с накипью привело к увеличению содержания ионов как натрия, так и магния и кальция (см. табл. 4, п. 3). Аналогичные тенденции – увеличение ионов кальция и магния при кипячении в чайниках с накипью – были зафиксированы при работе с нефилтрованной пробой воды (см. табл. 4, п. 5, 7), что можно объяснить частичным растворением уже имеющихся в чайнике солей аналогичных ионов.

При изучении состава питьевых бутилированных вод можно отметить минеральную воду «Новотерская» по превышению уровня ПДК всех обнаруженных катионов, кроме ионов магния (см. рис. 1, табл. 4, п. 10). В пределах ПДК обнаружены ионы калия в пробах вод «Аквामинерале» (см. табл. 4, п. 13) и «Малиновый родник» (см. табл. 4, п. 14), а ионов стронция только в пробе воды «Белый ключ» (см. табл. 4, п. 11).

В импортной бутилированной воде «Perrier» (Франция) были обнаружены катионы натрия, магния и кальция в пределах ПДК (см. рис. 2, табл. 4, п. 12).

При исследовании проб снега, собранных в поверхностных слоях во дворе жилого дома (см. табл. 1, п. 8) были обнаружены ионы аммония, калия, натрия, магния и кальция меньше ПДК (см. табл. 4, п. 8). Те же катионы, исключая NH_4^+ , были обнаружены в пробе снега на территории университетского городка СГУ (см. табл. 4, п. 9).

Катионы бария не были обнаружены ни в одной из исследуемых проб воды. Выдержка водопроводной воды в течение суток (для удаления хлора), как и следовало ожидать, не привела к изменению солевого состава воды (см. табл. 4, п. 6).

Таким образом, фильтр «Гейзер» слабо понижает жесткость воды, но практически полностью удаляет ионы калия. Бутилированные воды содержат ионы металлов в пределах ПДК, за исключением воды «Новотерская», для которой отмечено превышение по ПДК содержания ионов Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} .

Список литературы

1. Шнейзер Г. М., Минеева Л. А. Руководство по химическому анализу воды : метод. пособие. Иркутск, 2006.
2. Резников А. А., Муликовская Е. П., Соколов И. Ю. Методы анализа природных вод. М., 1970.
3. Карюхина Т. А., Чурбанова И. Н. Химия воды и микробиология. М., 1974.
4. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. Л., 1984.
5. Комарова В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». СПб., 2006.
6. Аттестованная методика «Измерения массовых концентраций катионов» (ПНД Ф 14.1:2:4.267-2000). СПб., 2000.



БИОЛОГИЯ

УДК 577.21

VIR-ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ПЕРЕНОС ПРОИЗВОДНЫХ ПЛАЗМИДЫ RSF1010 МЕЖДУ АГРОБАКТЕРИЯМИ И ЭНТЕРОБАКТЕРИЯМИ

В. А. Великов

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

Показана принципиальная способность генов вирулентности *vir* почвенной бактерии *Agrobacterium tumefaciens* детерминировать перенос производных плазмиды RSF1010 в клетки энтеробактерий *Escherichia coli*, *Erwinia carotovora* и *Erwinia herbicola*. Перенос производных плазмиды RSF1010 из клеток микроорганизма *A.tumefaciens*, относящегося к семейству *Rhizobiaceae*, в клетки трех указанных представителей семейства *Enterobacteriaceae* происходит с эффективностью порядка 10^{-4} в пересчете на клетку бактерии-реципиента, что сравнимо с внутривидовыми скрещиваниями.

Ключевые слова: *Agrobacterium tumefaciens*, *Escherichia coli*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia herbicola*, гены *vir*, плаزمида RSF1010, генетическая трансформация, конъюгация.

Vir-dependent Transfer of RSF1010-Derivatives between Agrobacterial and Enterobacterial Cells

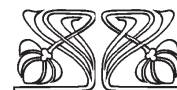
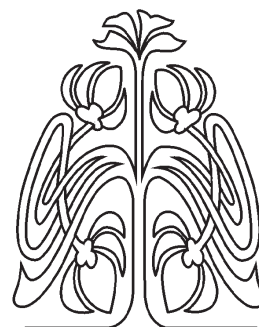
V. A. Velikov

The capacity of *Agrobacterium tumefaciens vir* genes to determine transfer of RSF1010-derivates to the cells of unrelated heterologous bacteria, such as *Escherichia coli*, *Erwinia carotovora* and *Erwinia herbicola*, was shown. Transport of RSF1010-derivatives from *A.tumefaciens* cells (*Rhizobiaceae*) to the cells of three microorganisms from *Enterobacteriaceae* family has similar efficiency with intraspecific matings (10^{-4}).

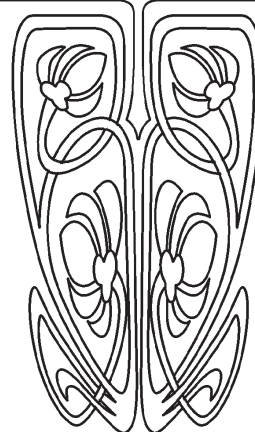
Key words: *Agrobacterium tumefaciens*, *Escherichia coli*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia herbicola*, *vir* genes, RSF1010 plasmid, genetic transformation, conjugation.

Бактерии рода *Agrobacterium* обладают способностью переносить в генном растении небольшую часть генетического материала своих Ti-плазмид, так называемую T-ДНК. Экспрессия генов T-ДНК вызывает у растений развитие опухолей – корончатых галлов [1]. Перенос T-ДНК в растения осуществляется по механизму, сходному с механизмом бактериальной конъюгации [2]. Так, гены *vir*, контролирующие перенос T-ДНК, проявляют выраженную гомологию нуклеотидных последовательностей с генами *tra* и *trb*, ответственными за конъюгацию у бактерий [2, 3], а границы T-ДНК являются структурно-функциональными аналогами *oriT* [4]. Существуют данные о взаимозаменяемости отдельных элементов двух указанных систем, подтверждающие так называемую «конъюгативную модель» переноса T-ДНК в растения [5, 6].

Подтверждением конъюгативной модели является потенциальная способность агробактерий переносить в растения природ-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





ную мобилизуемую бактериальную плазмиду RSF1010 [7]; на основе этой плазмиды широкого круга хозяев из группы несовместимости Q в настоящее время создан ряд векторов для трансформации растений. При переносе плазмиды RSF1010 из клеток *Agrobacterium tumefaciens* в клетки растений белки *vir* контролируют формирование трансмембранного канала, а область *oriT* указанной плазмиды выполняет функции правой границы T-ДНК Ti-плазмид. Кроме этого, достаточно широко известны эксперименты по *vir*-обусловленному переносу плазмиды RSF1010 между клетками разных штаммов *Agrobacterium* при конъюгационных скрещиваниях (в противовес к обычному *tra*-обусловленному переносу плазмид, также существующему у агробактерий) [8, 9].

В данной работе ставилась цель выяснить вопрос о том, ограничена ли способность к *vir*-обусловленному транспорту плазмиды RSF1010

внутривидовым переносом или же плазмиды RSF1010 может передаваться из клеток *Agrobacterium* в клетки различных бактерий, в том числе бактерий, не являющихся привычными почвенными обитателями. Выяснение вопроса о возможности межродового переноса RSF1010, кроме чисто научного интереса, позволяет оценить потенциальный риск распространения искусственно созданных агробактериальных векторов для трансформации растений среди бактерий из разных мест обитания.

Материалы и методы

Бактериальные штаммы и плазмиды. Использованные в работе бактериальные штаммы получены из коллекции Филиала Института биорганической химии (ФИБХ) РАН (г. Пущино), стрептомицин-резистентные мутанты этих бактерий получены самостоятельно. Бактериальные штаммы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Штаммы бактерий

Штамм	Особенности генотипа	Характеристика, ссылка
<i>Agrobacterium tumefaciens</i> LBA 4301	<i>recA</i> -	<i>Rec</i> -минус штамм-хозяин для различных агробактериальных плазмид-векторов [10]
<i>Agrobacterium tumefaciens</i> LBA2525	<i>virA</i> ; <i>lacZ</i>	Ген вирулентности <i>virA</i> данного штамма сшит с репортерным геном <i>lacZ</i> для контроля за экспрессией <i>vir</i> -генов [11]
<i>Escherichia coli</i> HB101	<i>F</i> ⁻ , <i>hsdS20</i> (<i>rB</i> ⁻ <i>mB</i> ⁻), <i>SupE44</i> , <i>recA13</i> , <i>ara-14</i> , <i>galK2</i> , <i>lacY1</i> , <i>proA2</i> , <i>rps L20</i> (<i>Sm</i> ^r), <i>xyl-5</i> , <i>mtl-1</i>	Широко используемый штамм-хозяин для различных плазмид, дефектный по системе гомологичной рекомбинации [12]
<i>Erwinia carotovora</i> B15	Прототроф, (<i>Sm</i> ^r -мутант)	Природный почвенный изолят [13]
<i>Erwinia herbicola</i> ATCC 27155	Прототроф, (<i>Sm</i> ^r -мутант)	Природный почвенный изолят [14]

Указанные штаммы *Agrobacterium* являются лабораторными, они используются для проведения генетической трансформации растений в культуре клеток и тканей с последующей регенерацией трансформированных клеток во взрослые

растения *in vitro*. Штаммы энтеробактерий, за исключением лабораторного штамма *E.coli* HB101, являются природными изолятами.

Характеристики использованных в работе бактериальных плазмид приведены в табл. 2.

Таблица 2

Бактериальные плазмиды

Наименование	Маркер устойчивости к антибиотикам	Размер, kb	Группа несовместимости	Характеристика, ссылка
pUCD2614	Cb ^r Km ^r	40,2	pSa	<i>Vir</i> -помощник, содержит <i>vir</i> -гены Ti-плазмиды C58 [15]
pRSK1	Km ^r	11,6	inc Q	Бинарный вектор, содержит встроенную по <i>VamH1</i> - сайту 3,8 kb кассету с геном левансахаразы <i>sacB</i> из бактерии <i>Bacillus subtilis</i> [16]
pRSC1	Cm ^r	12,3		
pUCD2335	Gm ^r	13,1	inc W	Бинарный вектор, содержит только одну правую границу T-ДНК [17]
pUCD2340		12,9		

Примечание. Cb^r – устойчивость к карбенициллину, Km^r – устойчивость к канамицину, Cm^r – устойчивость к хлорамфениколу, Gm^r – устойчивость к гентамицину.



Плазмиды также получены из коллекции ФИБХ РАН. Все плазмиды представляют собой векторы для трансформации растений без клонированных целевых генов. Они имеют маркерные гены устойчивости к разным антибиотикам, что позволяет проводить многовариантные скрещивания. Поскольку базовые репликоны этих плазмид относятся к разным группам несовместимости, то они способны сосуществовать в одной клетке. Главное, чтобы у них были разные селективные маркеры для надежного выявления. Рекомбинации при этом исключены, поскольку донорный штамм агробактерии

дефектен по системе гомологичной рекомбинации.

Плазмиды pRSK и pRSC1, полученные нами ранее [16], имеют дополнительно репортерный ген левансахаразы из бактерии *Bacillus subtilis*, удобный для негативной селекции на агаризованных средах, содержащих сахарозу. Плазмида pRSC1 несет бактериальный маркер устойчивости к хлорамфениколу (Cm^r), плазмида pRSK1 – маркер устойчивости к канамицину (Km^r). Кроме того, обе плазмиды имеют ген левансахаразы из транспозона Tn5-B12S [18], используемый при селекции как ген-репортер (рис. 1).

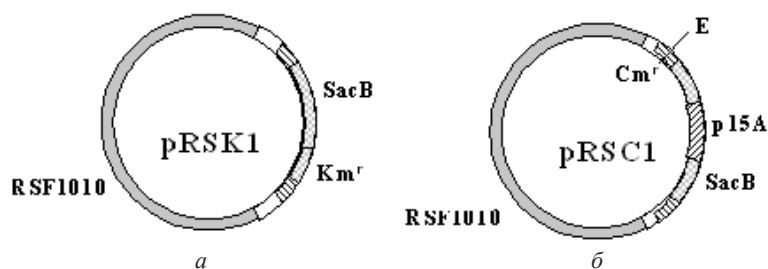


Рис. 1. Карты-схемы плазмид – производных RSF1010: а – pRSK1; б – pRSC1. Обозначения: RSF1010 – фрагмент ДНК плазмиды RSF1010, sacB – ген левансахаразы *sacB*, Cm^r – ген устойчивости к хлорамфениколу, Km^r – ген устойчивости к канамицину, p15A – *oriV* репликации плазмиды p15A, E – сайт рестрикции EcoRI

Антибиотики для поддержания плазмид и селекции трансконъюгатов растворяли в воде или

спирте и использовали в концентрациях, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Рабочие концентрации антибиотиков, использованных для поддержания плазмид, селекции и контрселекции

Антибиотик	<i>Agrobacterium tumefaciens</i> , мкг/мл	<i>E. coli</i> , мкг/мл	<i>E. carotovora</i> , мкг/мл	<i>E. herbicola</i> , мкг/мл	Исходный раствор в H ₂ O, мг/мл
Карбенициллин, Сб	200	–	–	–	100
Рифампицин, Rf	100	–	–	–	50 (в 70% этаноле)
Канамицин, Km	100	100	100	100	100
Стрептомицин, Sm	–	200	200	200	100
Гентамицин, Gm	25	5	5	5	25
Хлорамфеникол, Cm	50	25	25	25	50

Примечание. Обозначения см. табл. 2.

Условия проведения скрещиваний. Скрещивания *A. tumefaciens* с различными энтеробактериями-реципиентами проводили на твердой подложке в присутствии индуктора *vir*-генов – ацетосирингона (3,5-диметокси-4-гидроксиацетофенон) с использованием стандартных процедур, частично модифицированных, как описано ниже, в соответствии с конкретными задачами.

В качестве донора в скрещиваниях использовали дефектный по системе гомологичной рекомбинации штамм *A. tumefaciens* LBA4301 [10], несущий *vir*-хелперную плазмиду pUCD2614 [15] с маркерами устойчивости к карбеницил-

лину и канамицину. Этот штамм обладает также хромосомной устойчивостью к рифампицину. В клетки указанного штамма вводили электропорацией то или иное производное плазмиды RSF1010 либо бинарный вектор или оба типа плазмид вместе в зависимости от решаемой задачи. Плазмида pUCD2614 сконструирована для целей генной инженерии растений, она имеет высокую копияность, несет *vir*-гены Ti-плазмиды природного штамма *A. tumefaciens* C58, но в отличие от нее не имеет *tra*-генов, которые могут повлиять на результаты скрещивания. Экспрессию *vir*-генов плазмиды pUCD2614 в клетках штамма *A. tumefaciens* LBA4301 обе-



спечивали стандартным путем [19] – добавлением синтетического индуктора ацетосирингона (Sigma).

В качестве реципиентов плазмидной ДНК использовали бесплазмидные штаммы бактерий *Escherichia coli*, *Erwinia carotovora*, *Erwinia herbicola*. Для всех трех штаммов энтеробактерий использовали стрептомицин-резистентные мутанты, изолированные в результате спонтанного мутагенеза.

Скрещивания осуществлялись в 3 различных вариантах, данные 3 повторностей в каждом варианте усреднялись.

Вариант 1. В клетки донорного штамма *A. tumefaciens* LBA4301(pUCD2614) вводили электропорацией сконструированные нами производные плазмиды RSF1010 с различными селекционными маркерами и геном-репортером *sacB* (см. рис. 1).

В качестве реципиентов использовали все три штамма энтеробактерий, как и во всех остальных вариантах.

Вариант 2. В другой серии экспериментов в донорный штамм бактерии *A. tumefaciens* LBA4301(pUCD2614) вводили бинарные векторы pUCD2335 либо pUCD2340. Это делали для того, чтобы выяснить вопрос о потенциальной способности или неспособности Vir-белков обеспечивать перенос T-ДНК в бактерии. Бинарные векторы содержат в составе T-ДНК бактериальный ген устойчивости к гентамицину, позволяющий вести селекцию в кишечной палочке и эрвинии. Основное различие этих векторов состоит в наличии обеих границ T-ДНК (pUCD2340) либо только одной правой границы (pUCD2335), что предоставляет возможность следить за переносом либо целой плазмиды в автономном виде, либо за переносом только ее T-ДНК по интеграции в хромосому реципиентной бактерии.

Вариант 3. В следующей серии экспериментов в донорный штамм бактерии вводили вместе с бинарным вектором pUCD2335 либо pUCD2340, принадлежащих к группе несовместимости IncW, одно из производных плазмиды RSF1010 – pRSK1 или pRSC1. Это делали для того, чтобы выяснить вопрос о способности или неспособности переноса природной T-ДНК в бактерии в присутствии *mob*-генов и *oriT in trans* (поскольку в варианте 2, как позже выяснилось, переноса T-ДНК в бактерии не происходит). *OriT* – область плазмиды, ответственная за репликации, связанную с транспортом, т.е. репликацию по типу «катящегося кольца», гены *mob* участвуют в транспорте плазмиды RSF1010 в клетки различных бактерий *in vivo* и даже растений в культуре клеток *in vitro*. Указанные плазмиды были способны сосущество-

вать вместе в клетках агробактерии, поскольку имеют разные репликаторы *oriV* – области, ответственные за вегетативную репликацию (см. табл. 2).

Протокол скрещивания. Скрещивания проводили с применением распространенных методов, описанных в лабораторных руководствах [19]. Скрещивания осуществляли на целлюлозных фильтрах, помещенных на поверхность агаризованных питательных сред. С целью обеспечения экспрессии *vir*-генов в качестве твердой подложки для скрещиваний использовали агаризованную среду MSSP [19] с низким значением pH, в которую добавляли индуктор ацетосирингон.

Ночную культуру донорного штамма *A. tumefaciens* разводили в соотношении 1:10 средой MSSP, добавляли ацетосирингон (100 мкМ) и инкубировали в течение 6 часов на встряхивателе при 28 °С. При этом плотность суспензии достигала 1×10^8 клеток/мл и происходила индукция генов вирулентности с накоплением соответствующих белков в клетках. После этого культуру смешивали в соотношении 5:1 с культурами *E. coli*, *Erwinia carotovora* или *Erwinia herbicola*, находящимися в среднелогарифмической фазе роста в бульоне LB с такой же концентрацией 1×10^8 клеток/мл. Медленно растущие бактерии *A. tumefaciens* брались с 5-кратным избытком. По 50 мкл смеси наносили на бумажные фильтры BA85/22 (Schleicher&Shuel), помещенные на поверхность агаризованной среды MSSP с индуктором, предварительно разведенной наполовину средой LB для поддержания жизнеспособности энтеробактерий. Инкубацию осуществляли при 28 °С в течение двух суток, как это рекомендовано для внутривидовых скрещиваний. Контрольные скрещивания без ацетосирингона проводили по той же схеме.

По истечении двух суток инкубации фильтры помещали в пробирки с 2 мл среды LB, смывали клетки в среду энергичным встряхиванием на шейкере и производили высевы бактериальных клеток из разведений на поверхность LB-агара с соответствующими антибиотиками для селекции плазмид. Для контрселекции против клеток агробактерий в среду добавляли стрептомицин. Инкубировали 16 ч в течение ночи при температуре 37 °С для *E. coli* или 30 °С для *Erwinia*. Для энтеробактерий в сравнении с *Agrobacterium* этого времени достаточно для формирования достаточно крупных хорошо видимых колоний. На следующее утро производили подсчет выросший колоний и оценивали частоты переноса в пересчете на клетку реципиента. Частота переноса определялась как соотношение числа клеток, получивших плазмиду (выросшие колонии), к общему числу клеток реципиента в суспензии на



момент нанесения на фильтр. Выросшие клоны пересеивали штрихом до отдельных колоний на эти же среды для очистки, убеждаясь при этом, что как по характеру роста, так и по скорости роста они не похожи на донорные бактерии *Agrobacterium tumefaciens*. В их чувствительности к рифампицину убеждались посевами на соответствующую среду. Для выявления плазмид из клеток трансконъюгатов выделяли плазмидную ДНК, которую анализировали электрофорезом.

Анализ трансконъюгатов. Выделение плазмидной ДНК проводили стандартным методом щелочного лизиса клеток [12]. Электрофоретический анализ ДНК в агарозном геле проводили по стандартной методике [12].

Результаты и их обсуждение

При осуществлении скрещиваний в условиях индукции *vir*-генов мы наблюдали перенос производных плазмиды RSF1010 из клеток агробактерии в клетки кишечной палочки и в клетки эрвинии. Плазмидная ДНК обнаруживалась для эрвинии как в клетках фитопатогенного штамма, так и в клетках непатогенного штамма. Без индукции генов вирулентности переноса не про-

исходило. В том что своим появлением в клетках энтеробактерий плазмиды-производные RSF1010 обязаны работе генов *vir*, говорит факт отсутствия генов конъюгационного переноса (*tra*-генов) в донорных и реципиентных штаммах бактерий. Контроль за прохождением индукции *vir*-генов в описанных условиях скрещивания осуществляли путем сравнения с известными репортерными системами. В качестве «свидетеля» использовали штамм *A. tumefaciens* LBA2525 с маркером *virB-lacZ*, который растили параллельно с донорными штаммами на MSSP-агаре с X-Gal и IPTG [19] в присутствии ацетосирингона. Этот контроль позволял нам визуально наблюдать окрашивание бактериальных колоний в синий цвет при росте на данной среде. В отсутствие ацетосирингона окрашивания не наблюдалось, поскольку, как очевидно, гены вирулентности не экспрессировались. Это позволяет полагать, что и *vir*-гены штамма *A. tumefaciens* LBA4301 (pUCD2614) с различными векторными плазмидами в описанных условиях скрещиваний нормально экспрессировались.

Частоты появления плазмид-производных RSF1010 в клетках энтеробактерий приведены в табл. 4.

Таблица 4

Частоты переноса плазмид в скрещиваниях

Донор	Селектируемый маркер	Реципиент, частота переноса		
		<i>E.coli</i>	<i>E.carotovora</i>	<i>E.herbicola</i>
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pRSC1)	Cm ^r	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pRSK1)	Km ^r	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pUCD2335)	Gm ^r	0	0	0
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pUCD2340)	Gm ^r	0	0	0
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pUCD2335, pRSC1)	Cm ^r	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
<i>A.tumefaciens</i> LBA4301 (pUCD2614, pUCD2340, pRSK1)	Km ^r	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$9,3 \cdot 10^{-4}$

В среднем одна из 10 000 клеток бактериореципиента получала признак устойчивости к соответствующему антибиотику и, следовательно, плазмиду. В этих скрещиваниях функции отсутствующих генов *tra*, обеспечивающих в норме конъюгацию, взяли на себя гены *vir*, контролирующие генетическую трансформацию растений.

Следует заметить, что в клетки агробактерий при внутривидовых скрещиваниях производные плазмиды RSF1010 переносятся с частотами приблизительно такого же порядка 1×10^{-4} [8].

На рис. 2 приведены результаты электрофореза плазмидной ДНК, выделенной из стрептомицин-устойчивых клонов *E.coli*, *E.carotovora* и *E.herbicola*, полученных в результате скрещивания (вариант 1). Во всех проанализированных клонах каждого микроорганизма (по 8 клонов) обнаруживалась плазмидная ДНК pRSC1 оди-

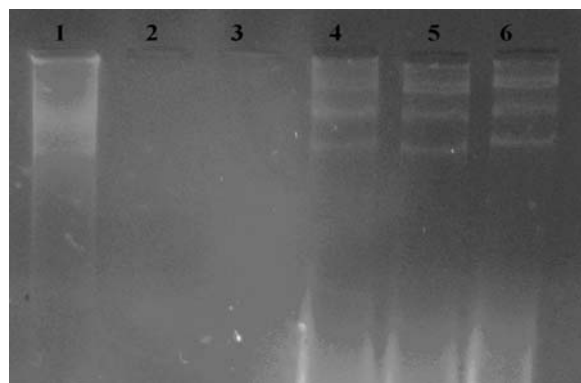


Рис. 2. Плазмидные профили трансконъюгатов от скрещивания агробактерий с энтеробактериями: 1 – плазмиды pRSC1 в клетках *A.tumefaciens* LBA4301; 2 – бесплазмидный штамм *E.coli* HB101; 3 – бесплазмидный штамм *E.carotovora* B15; 4 – плазмиды pRSC1 в клетках *E.coli* HB101; 5 – плазмиды pRSC1 в клетках *E.carotovora* B15; 6 – плазмиды pRSC1 в клетках *E.herbicola* ATCC 27155



накового размера, т.е. перенесенные плазмиды поддерживались целиком, не претерпевая каких-либо делеций.

«Спасения» маркера путем встройки в хромосому реципиента не происходило, поскольку бесплазмидных трансконъюгатов не было получено. Аналогичные результаты электрофоретического анализа ДНК получены для плазмиды pRSK1.

Проведенные эксперименты показали, что *vir*-гены агробактерий могут обеспечивать перенос производных плазмиды RSF1010 между клетками различных неродственных бактерий, а не только между агробактериями. В частности, происходит перенос в клетки кишечной палочки, занимающей с агробактериями в природе разные экологические ниши. Идет перенос и в клетки эрвинии – фитопатогенной бактерии, способной колонизовать поверхность растений, как и *Agrobacterium*. Причем транспорт осуществляется примерно с такой же эффективностью, как при внутривидовых скрещиваниях.

Таким образом, искусственно созданные векторы для трансформации растений способны к эффективному распространению между разными бактериями, что необходимо учитывать при проведении работ с ними.

Нам не удалось зафиксировать перенос Т-ДНК между скрещиваемыми бактериями иначе как только в составе мобилизуемой плазмиды. В вариантах скрещивания, где использовалась бинарная векторная система трансформации растений и не присутствовала плаزمида RSF1010, трансконъюгатов не было получено вовсе (см. табл. 4). Это еще раз показывает что «конъюгативная модель» и конъюгация не одно и то же, поскольку собственно Т-ДНК в бактерии не переносится. Она может попадать в бактериальные клетки только при конъюгационном переносе всей плазмиды, что было убедительно показано в проведенных экспериментах, детально обсуждаемых далее.

Для выяснения этого вопроса в своей работе мы использовали наглядную систему с бинарными векторами. В практике трансформации растений широко применяют удобные в работе бинарные векторные системы, где *vir*-гены и Т-ДНК находятся на разных репликациях, причем Т-ДНК находится в составе относительно небольшой плазмиды (не более 15 кб в сравнении с 200–230 кб природной Ti-плазмиды), что облегчает манипуляции с ней. В таких системах отсутствуют *tra*-гены Ti-плазмид, что исключает их возможное ингибирующее либо стимулирующее действие на экспрессию *vir*-генов, как это может быть в случае с природными Ti-плазмидами. Следует отметить, что природные Ti-плазмиды, имеющие

обе системы переноса ДНК, переносятся между бактериями исключительно только за счет экспрессии *tra*-генов [20].

Основное различие у двух используемых нами бинарных векторов состояло в наличии обеих границ Т-ДНК либо только одной правой границы, что в принципе позволяет следить за переносом либо целой плазмиды, либо только ее Т-ДНК. Целая плаزمиды может поддерживаться в клетках реципиента автономно или Т-ДНК может встроиться в хромосому подобно тому как она встраивается в хромосому растений. Однако трансконъюгатов в этих экспериментах получено не было: появления маркера бинарного вектора в энтеробактериях при межвидовых скрещиваниях мы не наблюдали (см. табл. 4). Даже дополнительное введение плазмиды RSF1010 в клетки агробактерий с бинарными векторами (*vir*-гены и Т-ДНК плюс *mob*-гены *in trans*) не позволяет осуществить перенос Т-ДНК в бактерии. В то же время присутствие бинарного вектора на перенос RSF1010 в таких системах существенного влияния не оказывает.

В обоих указанных вариантах в клетках трансконъюгатов обнаруживалась ДНК плазмид pRSC1 или pRSK1, но не бинарного вектора, поскольку выявляемые плазмиды имели соответствующие размеры и кодировали устойчивость к соответствующим антибиотикам. Кроме того, в клетках трансконъюгатов экспрессировался ген левансахаразы *sacB* – они были чувствительны к сахарозе. На рис. 3 приведены результаты посева бактерий (10^3 клеток) штамма *E. coli* HB101 на питательный агар, содержащий 5% сахарозы.

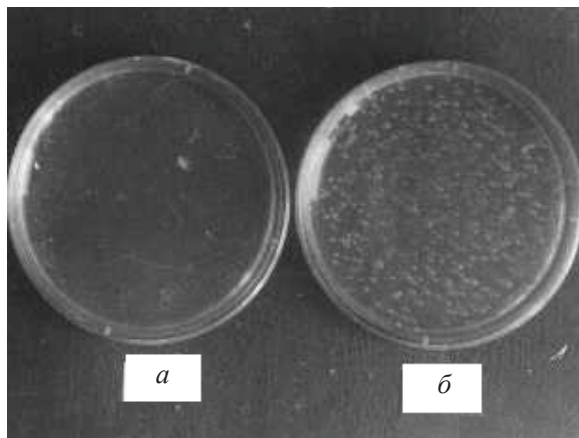


Рис. 3. Результаты посева бактериальных клеток на среды с сахарозой: а – штамм *E. coli* HB101, содержащий плазмиду pRSK1, на LB-агаре с 5% сахарозой; б – бесплазмидный штамм *E. coli* HB101 (контроль)

Слева (а) посеяны бактерии штамма-трансконъюгата с перенесенной плазмидой pRSK1, справа (б) – исходного штамма после 2-суточной



инкубации при 37 °С. Видно, что в варианте *a* отсутствуют бактериальные колонии, в то время как исходный штамм хорошо растет на среде с сахарозой.

Таким образом, Т-ДНК не переносится из агробактерий в клетки энтеробактерий даже в присутствии плазмиды-помощника RSF1010, способной преодолевать этот барьер. Вероятно, отрицательный результат по переносу Т-ДНК в бактерии может быть связан с тем, что ожидаемые в результате переноса Т-ДНК-несущие плазмиды должны сразу же циркуляризоваться для того, чтобы сохраниться в клетках (что происходит при конъюгационном переносе плазмид еще на внутренней мембране клетки-реципиента), а для этого необходимо присутствие особых генетических детерминант. Эти детерминанты, обеспечивающие процесс «репликации» вместе с другими жизненно важными функциями плазмид *rep*, *par*, *inc*, *cop* картируются сцепленно в области так называемого «базового репликона» [21]. В наших бинарных системах таких детерминант нет, поскольку Т-ДНК не поддерживается автономно в растительной клетке, а должна встроиться в хромосому. Механизмы же интеграции Т-ДНК в хромосому при переносе в бактерии нарушены, поскольку про- и эукариотические хромосомы сильно различаются. Это представляется наиболее вероятной причиной отрицательного результата при работе с бинарной системой.

Исчезновение детерминант, обеспечивающих циклизацию перенесенного материала в системе транспорта Т-ДНК в растениях, могло произойти в процессе ее эволюции из конъюгационной в то время, когда произошла дупликация *oriT*, т.е. когда произошло появление границ Т-ДНК. Появление двух границ (или нескольких как у октопиновых Тi-плазмид) явилось, на наш взгляд, ключевым этапом в ее становлении и развитии. Терминация репликации на никированной левой границе позволила избежать затрат на бессмысленный с точки зрения эволюции транспорт в растения материала Тi-плазмиды, устроенного по прокариотическому принципу. Такое явление было закреплено отбором и в дальнейшем обе системы, объединившись на одном репликоне, эволюционировали сопряженно. Поэтому описанные расхождения в гомологии *vir*-генов Тi-плазмид с собственными *tra*-генами иногда значительно больше, чем с *tra*-генами некоторых других плазмид [4].

Таким образом, установленная трудами многих исследований гомология в нуклеотидных последовательностях *vir*- и *tra*-генов и способность агробактерий к *vir*-обусловленному транспорту природной плазмиды RSF1010 как в раститель-

ные, так и в бактериальные клетки лишь косвенно подтверждает конъюгативную модель переноса Т-ДНК в растения, но не ставит знак равенства между конъюгацией и агробактериальной генетической трансформацией растений. Обе системы переноса ДНК природных Тi-плазмид являются глубоко специализированными, работают в клетке независимо друг от друга и экспрессируются, по всей вероятности, альтернативно.

Способность векторов на основе RSF1010 попадать в клетки неродственных бактерий, на наш взгляд, опасности не представляет, поскольку для того чтобы эти бактерии смогли трансформировать растения, необходимо совместное присутствие Тi-плазмидных *vir*-генов и хромосомных *chv*-генов *Agrobacterium tumefaciens*, которые у энтеробактерий отсутствуют. В то же время эксперименты показывают, что бактерии рода *Agrobacterium* способны к эффективному обмену генетической информацией с другими бактериями с использованием самых разнообразных механизмов транспорта ДНК из клетки в клетку.

Список литературы

1. Chilton M.-D., Drummond M. N., Merlo D. J., Montoya A., Gordon M. P., Nester E. W. Stable incorporation of plasmid DNA into higher plant cells: the molecular basis of crown gall tumorigenesis // Cell. 1977. Vol. 11, № 2. P. 263–267.
2. Lessl M., Balsler D., Pansegraw W., Lanka E. Sequence similarities between the RP4 Tra2 and the VirB region strongly support the conjugation model for T-DNA transfer // J. Biol. Chem. 1992. Vol. 267, № 28. P. 20471–20480.
3. Shirasu K. Membrane location of the Ti plasmid VirB proteins involved in the biosynthesis of a pilin-like conjugative structure on *Agrobacterium tumefaciens* // FEMS Microbiol. Letters. 1993. Vol. 111, № 2–3. P. 287–294.
4. Alt-Moerbe J., Stryker L., Fugua C., Li P. L., Farrand S. K., Winans S. C. The conjugal transfer system of *Agrobacterium tumefaciens* octopine-type Ti plasmids is closely related to the transfer system of an IncP plasmid and distantly related to Ti plasmid *vir* genes // J. Bacteriol. 1996. Vol. 178, № 14. P. 4148–4257.
5. Cook D. M., Farrand S. K. The Ori T region of *Agrobacterium tumefaciens* Ti plasmid pTiC58 shares DNA sequence identity with the transfer origin of RSF1010 and RK2/RP4 and with T region borders // J. Bacteriol. 1992. Vol. 174, № 19. P. 6238–6246.
6. Buchanan-Wollaston V., Passiatore J. E., Cannon F. The *mob* and *oriT* mobilization functions of a bacterial plasmid promote its transfer to plants // Nature. 1997. Vol. 328. P. 172–176.
7. Lee L. Y., Gelvin S. V. Osa protein constitutes a strong oncogenic suppression system that can block *vir*-dependent transfer of IncQ plasmids between *Agrobacterium* cells and the establishment of IncQ plasmids in plant cells // J. Bacteriol. 2004. Vol. 186, № 21. P. 7254–7561.



8. *Beijersbergen A., Dulk-Ras A. K. den, Shiperoort R. A., Hooykass P. J. J.* Conjugative transfer by the virulence system of *Agrobacterium tumefaciens* // *Science*. 1992. Vol. 256. P. 1324–1327.
9. *Lui Z., Binns A.N.* Functional subsets of the virB type IV transport complex proteins involved in the capacity of *Agrobacterium tumefaciens* to serve as a recipient in virB-mediated conjugal transfer of plasmid RSF1010 // *J. Bacteriol.* 2003. Vol. 185, № 11. P. 3259–3269.
10. *Klapwijk P. M., Shilperoort R. A.* Negative control of octopine degradation and transfer genes of octopine Ti plasmids in *Agrobacterium tumefaciens* // *J. Bacteriol.* 1979. Vol. 139, № 2. P. 424–431.
11. *Melchers L. S., Regensburg-Tuink T. J. G., Bourret R. B., Sedee N. J. A., Shilperoort R. A., Hooykaas P. J. J.* Membrane topology and functional analysis of the sensory protein VirA of *Agrobacterium tumefaciens* // *EMBO J.* 1989. Vol. 8. P. 1919–1929.
12. *Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж.* Молекулярное клонирование. Методы генетической инженерии. М.: Мир, 1984. 463 с.
13. *Dye D. M. A.* A taxonomic study of the genus *Erwinia*. II. The «carotovora» group // *New Zealand J. Sci.* 1969. Vol. 12. P. 81–97.
14. *Wing W. N., Fife M. A.* Enterobacter agglomerans (Beijerinck) comb. nov. (The *Herbicola-Lathiri* bacteria) // *Intern. J. Systematic Bacteriol.* 1972. Vol. 22. P. 4–11.
15. *Rogowsky P. M., Powell B. S., Shirasu K., Lin T.-S., Morell P., Zyprian E. M., Steck T. R., Kado C. I.* Molecular characterization of the vir regulon of *Agrobacterium tumefaciens*: complete nucleotide sequence and gene organization of the 28.63-kbp regulon cloned as single unit // *Plasmid*. 1990. Vol. 23. P. 85–106.
16. *Великов В. А., Улитин А. Б., Чернышов С. В.* Получение штаммов *Agrobacterium tumefaciens*, не способных к росту на средах для культивирования клеток и тканей растений *in vitro* // *Биотехнология*. 2004. Т. 3. С. 30–37.
17. *Ziprian E., Kado C. I.* *Agrobacterium*-mediated plant transformation by novel mini-T vectors in conjunction with a high-copy vir region helper plasmid // *Plant Molecular Biol.* 1990. Vol. 15. P. 245–256.
18. *Hynes M. F., Quadrant J., Connel M. P. O., Puhler A.* Direct selection for curing and deletion of *Rhizobium* plasmids using transposon carrying the *Bacillus subtilis* *sacB* gene // *Gene*. 1989. Vol. 78. P. 111–120.
19. *Генная инженерия растений. Лабораторное руководство*: пер с англ. М.: Мир, 1991. 408 с.
20. *Великов В. А., Бурьянов Я. И.* Образование делеционных производных Ti-плазмиды pGV3850 при конъюгационном переносе из *Agrobacterium tumefaciens* в *Escherichia coli* // *Генетика*. 1998. Т. 32, № 8. С. 1056–1062.
21. *Пехов А. П.* Основы плазмидологии. М.: Изд-во РУДН, 1996. 232 с.

УДК 581.526

О ПРИНЦИПАХ ОРГАНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОЙ БАЗЫ ДАННЫХ «РАСТИТЕЛЬНЫЙ ПОКРОВ ООПТ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ»

О. Н. Давиденко, С. А. Невский

Саратовский государственный университет
E-mail: biosovet@sgu.ru

Рассмотрена структура базы данных по состоянию растительности особо охраняемых природных территорий Саратовской области. Выделены основные этапы систематизации данных, методы их обработки и наглядного представления.

Ключевые слова: база данных, растительный покров ООПТ, мониторинг, Саратовская область.

**About the Principles of Structure the Electronic Database
«Vegetation Cover of Saratov Region
Conservation Territories»**

O. N. Davidenko, S. A. Nevskiy

The structure of data base «Vegetation cover of Saratov region conservation territories» is performed. The main stage of data systematizing, methods of its processing and visualization are considered.

Key words: data base, reservoir plant communities, monitoring, Saratov region.



Развитие информационных технологий ставит необходимость освоения новых методов при проведении биологических и, в частности, ботанических исследований. Исследователи, не имеющие специальной математической или программистской подготовки, ощущают необходимость в интеграции результатов своей деятельности в едином информационном пространстве, позволяющем объединить разноформатные данные для обобщающих совместных работ, для ведения долговременного мониторинга состояния сообществ и популяций, для удобного хранения данных и оперативного обмена информацией. В этом отношении базы данных (БД) являются наиболее удобной формой создания единого информационного пространства [1]. При изучении растительного покрова исследователь имеет дело с разнородными данными,



включающими информацию разных уровней: от описаний растительности и флоры отдельных территорий до популяционных характеристик. Создание базы данных облегчает задачу систематизации, обработки и анализа информации [2–4]. Для территории Саратовской области в рамках работ по долговременному мониторингу состояния растительного покрова были созданы три электронных базы данных: «Редкие виды растений Урочища «Дальнее», «Состояние и динамика популяций редких видов растений Саратовской области» и «Состояние растительности водоемов саратовского Заволжья» [5–7], которые в настоящее время активно пополняются и совершенствуются. В ходе работ по комплексному изучению растительного покрова области, в том числе особо охраняемых природных территорий (ООПТ), назрела необходимость создания отдельной системы управления базами данных (СУБД), объединяющей всю информацию по состоянию растительного покрова особо охраняемых территорий Саратовской области.

В 2012 г. в среде Microsoft Access 2007 была создана электронная база данных «Растительный покров ООПТ Саратовской области», которая объединяет информацию обо всех особо охраняемых природных территориях региона. Несмотря на то что сеть ООПТ в области существует уже давно, растительность большинства из них остается не изученной. Созданная база данных призвана объединить имеющуюся информацию о флоре и растительности ООПТ региона с целью организации долговременного мониторинга состояния растительного покрова. Блок данных по современному состоянию растительности ряда ООПТ основан, в том числе, на собственных исследованиях авторов, проведенных в 2000–2012 гг. на территории памятников природы «Кумысная поляна», «Нижне-Банновский», «Участок степи у с. Лопуховка», «Степи у пос. Целинный», «Степи у с. Меловое», «Тюльпанная степь у с. Максютово», «Дьяковский лес», национального парка «Хвалынский»; урочищ «Иваново поле», «Затон» у с. Озерное, «Синяя гора», «Буданова гора», «Поповские сосняки», «Пудовкин буерак».

БД состоит из трех тематических блоков, каждый из которых подразделяется на более мелкие иерархические субъединицы в зависимости от сложности и характера хранящейся информации, от количества связей со справочными БД (рис. 1).

Первый информационный блок содержит сведения из книги «Особо охраняемые природные территории Саратовской области» [8] по следующим основным разделам: название, категория, профиль, административная привязка,

местоположение, площадь, охраняемые объекты, режим охраны. Приведены сведения для 81 особо охраняемой природной территории, в том числе национального парка «Хвалынский», заказника «Саратовский», трех природных микрозаповедников, 67 памятников природы и семи особо охраняемых геологических объектов [8]. Кроме того, в базу включены сведения о двух территориях, которым рекомендуется придать природоохранный статус – урочища «Дальнее» и оз. Бол. Морец [9, 10].

Второй информационный блок рассчитан на возможность быстрого поиска специальной литературы по отдельным направлениям научных исследований, проведенных на территории конкретного памятника природы. В основном сюда включены публикации биологической направленности, преимущественно ботанической, однако в качестве дополнительных предусмотрены поля для хранения соответствующих ссылок на публикации из других областей. В виде вложений можно хранить полные тексты статей в форматах .doc (.docx) или .pdf. Предусмотрен поиск информации, относящейся к определенному памятнику природы, по авторам статей, по ключевым словам, по тематике, по году издания.

Центральным ядром системы является блок информации о состоянии и динамике растительности особо охраняемых природных территорий (ботанических и комплексных памятников природы, НПХ, заказника «Саратовский») Саратовской области в зависимости от природных и антропогенных факторов. Основным источником информации служат результаты полевых исследований, в качестве дополнительных используются справочные литературные данные. Ключевая таблица базируется на сведениях по каждой ООПТ (охраняемые объекты, преобладающие типы растительности, формации и ассоциации; типы антропогенного воздействия), что позволяет в случае необходимости группировать данные исходя из основных классификационных подразделений растительного покрова и дает возможность расширять количество объектов изучения без нарушения установленных связей внутри всего блока. Ключевым является поле типа «счетчик», соответствующее нумерации в «ООПТ Саратовской области» (2008); в таблицу встроены кодировки данных из соответствующих вспомогательных таблиц (типизация ООПТ по профилям, коды административного района и типа антропогенной нагрузки). Связи с подчиненными таблицами установлены по типу «один-ко-многим». В таблицу встроены поля типа «вложение», в которых предусмотрено хранение фотоматериалов.

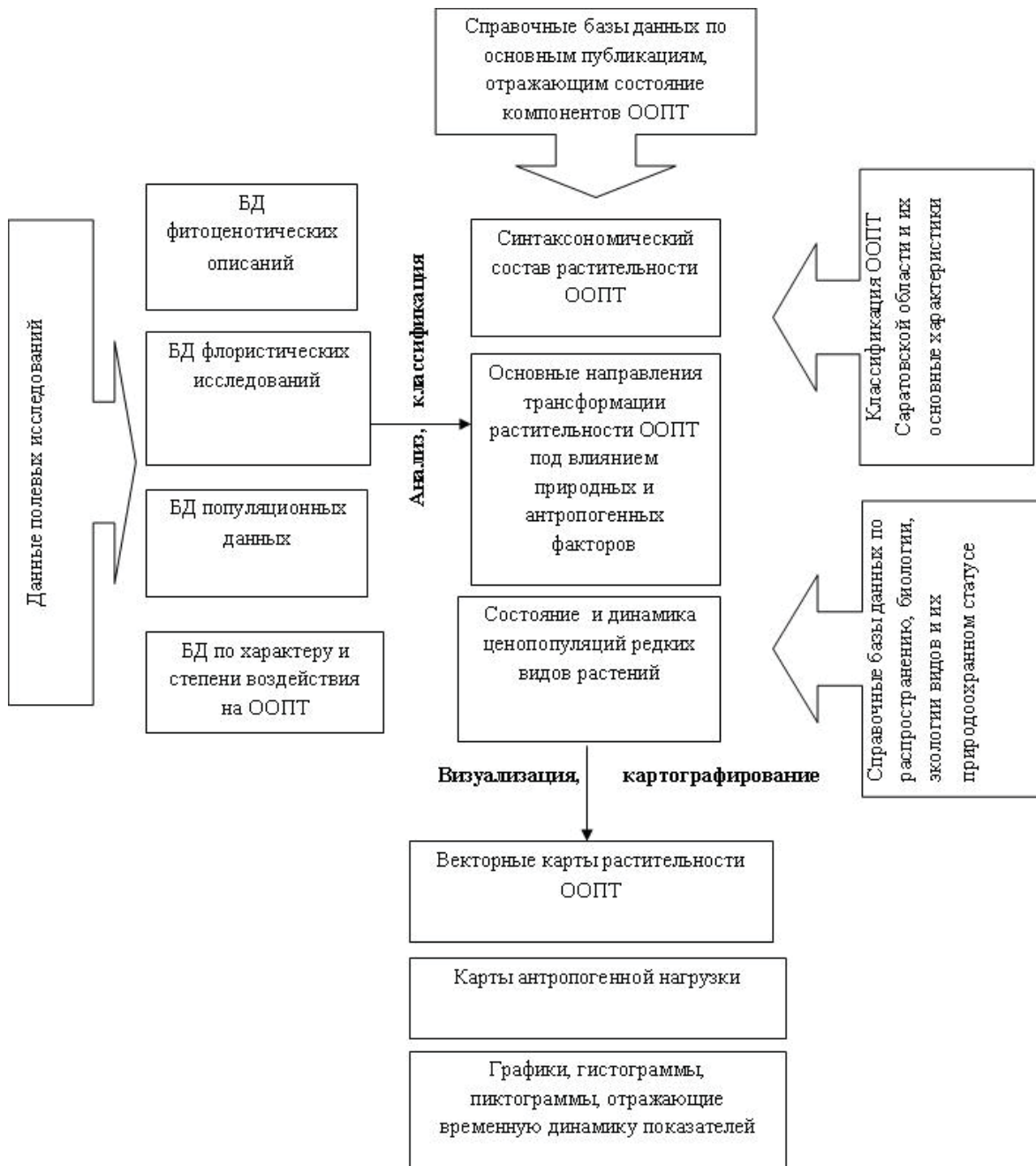


Рис. 1. Структура БД «Растительный покров ООПТ Саратовской области»

Данные по растительному покрову ООПТ разбиты на три уровня (рис. 2). Первый из них включает результаты оценки состояния фитоценозов в пределах изученных ООПТ исходя из доли площадей разной степени фитоценотической сформированности [11]. На основании коэффициентов пересчета с учетом региональной специфики растительности для каждой ООПТ может быть рассчитан индекс состояния растительности; при наличии результатов многолетних исследований возможен мониторинг динамики этого показателя по годам [12, 13].

Второй уровень объединяет информацию по структуре каждого конкретного фитоценоза в пределах ООПТ (число видов, общее проективное покрытие травостоя, число ярусов и подъярусов и т.д.). Набор параметров определяется системой автоматически в зависимости от кода типа растительности, введенного в ключевое поле. Так обеспечивается возможность корректной оценки структурного разнообразия растительности ООПТ без введения нулевых значений отдельных параметров, отличающихся для степных, лесных и водных сообществ.

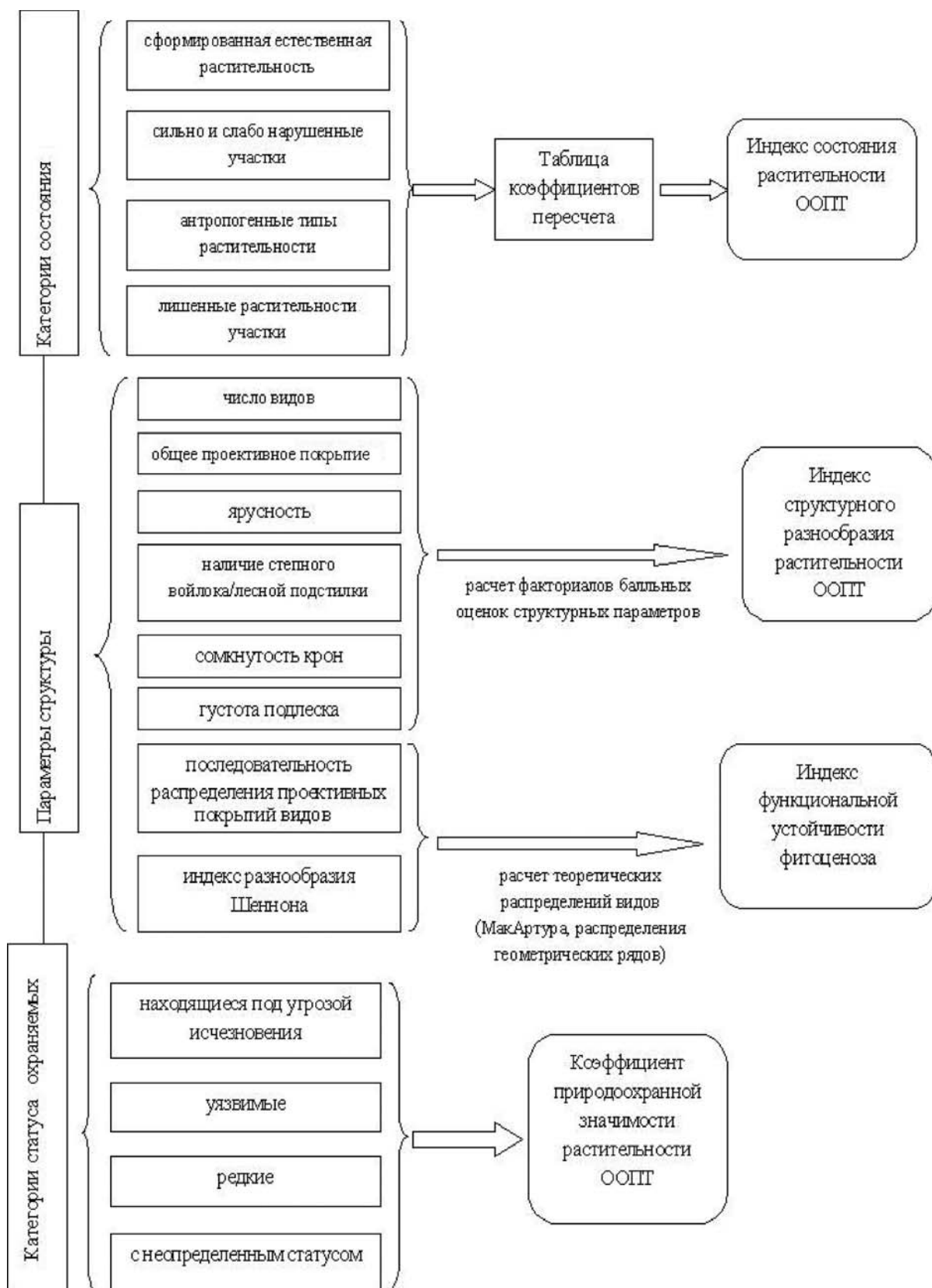


Рис. 2. Структура информационного блока БД по структуре и состоянию растительности на ООПГ



На этом же уровне предусмотрена связь данных с соответствующей таблицей Excel, позволяющей рассчитать факториалы и натуральные логарифмы с последующим вычислением индекса структурного разнообразия растительности по формуле Бриллюэна [14, 15], в которую вместо численных оценок видов и особей подставляются результаты балльной оценки выраженности отдельных структурных параметров растительности. На третьем уровне собрана информация о наличии на территории конкретной ООПТ редких видов растений, внесенных в Красную книгу Саратовской области. Вспомогательная таблица содержит ссылки на соответствующие ключи видов растений, соединяющие рассматриваемую базу данных с созданной ранее базой «Состояние и динамика популяций редких видов растений Саратовской области» [5]. Структура организации данных в соподчиненном блоке базы учитывает специфику комплексного подхода к оценке состояния редкого вида на территории ООПТ. Основными принципами такого комплексного подхода являются следующие:

1) при изучении распространения редкого вида, помимо факта его присутствия на территории, обязательно оцениваются количественные показатели ценопопуляции, изменение которых по годам и служит основой мониторинга;

2) характеристика сообщества с участием редкого вида является обязательным этапом изучения, поскольку дает возможность фитоиндикационного определения параметров основных экологических факторов на участке;

3) оценка состояния ценопопуляции производится комплексно, исходя из фитоценологических (проективное покрытие, обилие) и демографических или виталитетных (дифференциация на классы по одному или нескольким морфологическим признакам) характеристик;

4) важную информацию о функциональном состоянии рассматриваемого сообщества дает оценка его устойчивости (через распределение относительной доли участия каждого вида в фитоценозе) [16].

Связь этого блока с соответствующими программами статистической обработки данных (Excel, Statistica) позволяет определять коэффициенты природоохранной значимости территории исходя из количества отмеченных на ней редких видов растений и их статуса. Возможен также отдельный анализ информации о состоянии ценопопуляций редких видов, их динамике по годам, функциональной устойчивости сообществ с участием редких видов.

Эмпирические данные популяционных и геоботанических исследований в результате процедур классификации преобразуются в инфор-

мацию о синтаксономическом разнообразии растительности, диапазоне занимаемых конкретным редким видом сообществ, уровнях стабильности отдельных ценопопуляций. Применение процедур стандартного анализа компонентов сообщества, методов градиентного анализа, экологической индикации позволяют оценить индексированные показатели состояния популяций и сообществ [17].

Обработка картографической информации, полученной в ходе популяционных и геоботанических исследований, предоставляет возможность построения векторных карт распределения редких видов по территориям ООПТ с возможностью градации отдельных ценопопуляций по категориям состояния. Кроме того, структура базы данных позволяет строить электронные карты растительности ООПТ с учетом современных тенденций состояния и динамики растительных сообществ.

База содержит 17 таблиц, из которых три являются основными, а остальные выполняют роль вспомогательных. Такая организация данных удобна для независимого анализа информации разной степени дробности. Формы по другим информационным блокам аналогичны.

Связь между отдельными блоками и таблицами организована по принципу «один-ко-многим», использование ключевых полей и кодировки позволяет избежать необходимости ввода повторяющихся данных, ошибочного дублирования информации. В пределах каждой таблицы выделены поля, обязательные для заполнения, и поля, информация в которых может отсутствовать. В системе БД предусмотрено добавление графической информации в поле типа OLE: фотографии пейзажей, отдельных редких видов растений и т.д.

В настоящий момент ведется работа по заполнению БД и разработке структуры вспомогательных баз по отдельным ООПТ, для которых имеется большое число разноплановых описаний за большой временной интервал. К таким ООПТ были отнесены национальный парк «Хвалынский», памятники природы «Кумысная поляна» и «Нижне-Банновский».

Список литературы

1. Голуб В. Б., Сорокин А. Н., Ивахнова Т. Л., Старичкова К. А., Николайчук Л. Ф., Бондарева В. В. Геоботаническая база данных долины Нижней Волги // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2009. Т. 11, № 1(4). С. 577–582.
2. Chytrý M., Rafajová M. Czech National Phytosociological Database : basic statistics of the available vegetation-plot data // Preslia. 2003. Vol. 75. P. 1–15.
3. Mucina L., Bredenkamp G. J., Hoare D. B., Mc Donald D. J. A national vegetation database for South Africa // S. Afr. J. Sci. 2000. Vol. 96. P. 497–498.



4. Hennekens S. M., Schaminee J. H. J. TURBOVEG, a comprehensive data base management system for vegetation data // J. Veg. Sci. 2001. Vol. 12. P. 589–591.
5. Давиденко О. Н., Невский С. А. О принципах создания баз данных для мониторинга охраняемых видов растений на ООПТ // Науч. тр. нац. парка «Хвалынский». Вып. 2. Саратов ; Хвалынский : Науч. кн, 2010. С. 132–138.
6. Давиденко О. Н., Невский С. А., Давиденко Т. Н. Региональная интегрированная база данных как основа мониторинга и сохранения редких и исчезающих видов растений Саратовской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 1. С. 43–47.
7. Давиденко О. Н., Невский С. А. О принципах организации электронной базы данных растительности водоемов саратовского Заволжья // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 4. С. 71–77.
8. Особо охраняемые природные территории Саратовской области. – Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 300 с.
9. Давиденко О. Н., Невский С. А., Пискунов В. В. О необходимости придания природоохранного статуса озеру Большой Морец // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 3. С. 101–106.
10. Невский С. А., Давиденко О. Н., Березуцкий М. А., Архипова Е. А. О находке смолёвки меловой (*Silene cretacea* Fisch. ex Spreng., Caryophyllaceae) в Саратовской области // Поволж. эколог. журн. 2009. № 2. С. 170–173.
11. Мониторинг состояния лесных и городских экосистем / под ред. В. С. Шалаева, Е. Г. Мозолева. М. : МГУЛ, 2004. 235 с.
12. Давиденко О. Н., Невский С. А., Давиденко Т. Н. Биоценотический потенциал растительности памятника природы «Участок степи у с. Лопуховка» Саратовской области // Вестник КрасГАУ. 2011. № 12. С. 93–96.
13. Давиденко О. Н., Невский С. А., Давиденко Т. Н. Биоценотический потенциал растительности памятника природы Урочище «Синяя гора» // Науч. тр. нац. парка «Хвалынский». Саратов ; Хвалынский : Науч. кн., 2012. Вып. 4. С. 26–29.
14. Василевич В. И. Альфа-разнообразие растительных сообществ и факторы его определяющие // Биологическое разнообразие : подходы к изучению и сохранению. СПб. : ЗИН РАН, 1992. С. 162–170.
15. Мэгарран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М. : Мир, 1992. 184 с.
16. Ханина Л. Г., Смирнов В. Э., Бобровский М. В. Новый метод анализа лесной растительности с использованием многомерной статистики (на примере заповедника «Калужские засеки») // Бюл. МОИП. Сер. биол. 2002. Т. 107, № 1. С. 40–48.
17. Заугольнова Л. Б., Ханина Л. Г., Комаров А. С., Смирнова О. В. Информационно-аналитическая система для оценки сукцессионного состояния лесных сообществ. Пушино : Пушин. науч. центр, 1995. 50 с.

УДК 633.11: 581.4

БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОДУКТИВНОСТИ ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ

С. А. Степанов, М. В. Ивлева, Н. С. Ильин, М. Ю. Касаткин

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

Рассматриваются биологические особенности развития элементов продуктивности побега озимой пшеницы сортов саратовской селекции на основании анализа структуры растений по завершении вегетации. Показано различие сортов: 1) по распределению растений в агропуляции по степени развития отдельных элементов продуктивности и их сбалансированности; 2) по величине морфогенетического индекса продуктивности.

Ключевые слова: озимая пшеница, побег, колос, морфогенез, индекс продуктивности.

Biological Features of Development of Elements Efficiency of the Winter Wheat

S. A. Stepanov, M. V. Ivleva, N.S. Ilyin, M. Yu. Kasatkin

Biological features of development of elements of efficiency shoot of a winter wheat of cultivar the Saratov selection on the basis of

the analysis of structure of plants on termination of vegetation are considered. Distinction of cultivars is shown: 1) on distribution of plants in agropopulation on degree of development of separate elements of efficiency and their equation; 2) on size morphogenetic an efficiency index.

Key words: winter wheat, shoot, spike, morphogenesis, efficiency index.

Озимую мягкую пшеницу к началу 30-х гг. XX в. в России возделывали в европейской части преимущественно на Кубани, где площадь ее посева достигала 25–40% от общей площади полевых культур. Распространению этой культуры в другие области России препятствовало отсутствие сортов с высокой зимостойкостью и устойчивостью к шведской мухе [1]. Если ранее посева яровой





пшеницы в Саратовской области превосходили по площади посева озимой мягкой пшеницы, то в настоящее время наблюдается обратная тенденция. Немаловажное значение в расширении посевов озимой мягкой пшеницей имеет, как правило, её большая урожайность на фоне существенного изменения климата, особенно в осенне-зимний период [2, 3].

В отделе селекции и семеноводства НИИСХ Юго-Востока селекционная работа по озимой пшенице начата в 1915 г., по озимой ржи – в 1925 г. С начала работ лабораторией создано 22 сорта озимой пшеницы, из которых 9 районировано. В последний период получены сорта: Саратовская 90, Губерния, Саратовская остистая, Виктория 95, Жемчужина Поволжья, Саратовская 17, Калач 60. Первые два районированы не только по Саратовской области, но и в других регионах РФ. Многие биологические особенности созданных сортов представляют интерес для изучения. В задачи наших исследований входило: 1) оценить сортовые особенности развития элементов продуктивности озимой пшеницы; 2) определить морфогенетический индекс сортов по элементам продуктивности. Исследования проводились в полевых условиях селекционного севооборота НИИСХ Юго-Востока в период с 2009 по 2012 г. Объектами изучения были 11 сортов озимой пшеницы, полученные в разные годы селекционерами лаборатории озимой пшеницы НИИСХ

Юго-Востока, и сорт-стандарт Мироновская 808. Для проведения структурного анализа продуктивности сортов пшеницы брали в конце вегетации по 30 растений из каждой трёх повторностей, которые затем объединяли в группу и методом случайной выборки отбирали из неё 30 растений. Расчёт морфогенетического индекса продуктивности проводили по формуле, предложенной ранее [4]. Статистическую обработку результатов исследований проводили, по Б. А. Доспехову [5], с использованием пакета программы Excel 2010.

Как показали проведенные нами исследования, основной вклад в урожай зерна озимой пшеницы вносят наряду с главным, также и боковые побеги. Однако следует учитывать, что доля боковых побегов, следовательно, величина урожая, может существенно зависеть: 1) от биологических особенностей сорта; 2) условий года репродукции, особенно в фазу кушения, приходящейся на осенний и весенний периоды вегетации, а также последующего развертывания, морфогенеза боковых побегов. В разные годы репродукции растений общее число побегов, включая главный, составляло от 3,07 до 8,52 шт. В среднем за три рассматриваемых периода вегетации общее число побегов варьировало среди изучаемых сортов от 5,0 (Виктория 95) до 7,48 шт. (Саратовская остистая). Некоторым сортам озимой пшеницы, Калач 60, Саратовская 8 и Саратовская 90, свойственен меньший размах вариации (табл. 1).

Таблица 1

Морфологическая структура побега озимой пшеницы сортов саратовской селекции (среднее за 3 репродукции)

Сорт	Общее число побегов, шт.	Число продуктивных побегов, шт.	Доля продуктивных побегов, %	Число колосков колоса, шт.	Число зерновок в колосе, шт.	Масса зерновки, мг
Мироновская 808	6,24	3,16	52,0	15,13	31	32,2
Лютесценс 230	5,59	3,26	57,3	15,64	31	32,5
Саратовская 8	5,20	2,68	47,0	15,97	37	32,6
Саратовская 90	5,67	3,27	56,4	15,62	33	35,1
Саратовская остистая	7,48	4,08	55,2	15,96	31	33,3
Губерния	6,36	2,94	51,8	17,43	33	30,9
Виктория 95	5,00	2,49	49,7	15,53	30	30,5
Жемчужина Поволжья	5,13	2,70	52,1	15,70	36	32,6
Саратовская 17	5,40	3,14	54,2	16,00	38	33,1
Калач 60	5,67	2,91	53,3	14,77	36	30,1
Эльвира	6,11	2,91	47,1	15,56	35	32,5
Созвездие	5,51	2,72	46,8	15,86	37	34,3

Число продуктивных побегов на одно растение было меньше по сравнению с общим числом побегов. В изучаемые периоды вегетации их число достигало в среднем от 2,49 (Виктория 95) до 4,08 шт. (Саратовская остистая). Относительно сорта-стандарта Мироновской 808 у 8 из

11 сортов саратовской селекции размах вариации был меньше, свидетельствуя, на наш взгляд, об их невысокой пластичности по данному признаку. Определение числа продуктивных побегов в процентах от общего числа побегов кушения на одно растение показало, что в



среднем за три исследуемых периода эта величина составляла от 46,8 (Созвездие) до 57,3% (Лютесценс 230) (см. табл. 1). В разные годы репродукции число продуктивных побегов в процентах от общего числа побегов кушения на одно растение варьировало среди сортов от 30,9 до 82,4%. Считаем, что необходимо обратить внимание при селекции сортов на создание таких форм растений, которые имели бы большее число побегов кушения, в том числе продуктивных побегов.

Среди исследуемых сортов саратовской селекции число колосков в колосе достигало по годам репродукции от 11,4 (Калач 60) до 18,5 шт. (Созвездие). Относительно сорта-стандарта Мироновской 808 в среднем за эти годы число колосков в колосе было больше у всех сортов саратовской селекции, за исключением Калач 60. Число зерновок в колосе составляло от 24,0 (Саратовская 90) до 45,7 шт. (Созвездие). Относительно сорта-стандарта Мироновской 808 большее число зерновок колоса выявлено у большинства сортов саратовской селекции (см. табл. 1). Рассматривая возможные причины больших значений числа колосков и зерновок у сортов саратовской селекции, следует указать прежде всего на различие донорно-акцепторных отношений вегетативной и генеративной частей побега растений. Для всех сортов озимой пшеницы саратовской селекции характерен укороченный стебель и большая длина колоса в % от длины побега по сравнению с Мироновской 808. Единственным исключением является стародавний сорт Лютесценс 230. В среднем за три репродукции меньшие значения длины стебля наблюдались у Калач 60, Эльвира и Саратовская 90 – соответственно 516, 545 и 551 мм. У Мироновской 808 длина стебля составляла 731 мм.

Как показали проведенные исследования, масса зерновки существенно варьировала по годам репродукции среди сортов саратовской селекции, составляя от 24,3 (Калач 60) до 40,7 мг (Саратовская 90). Относительно Мироновской 808 в среднем за эти годы большая масса зерновки наблюдалась у многих сортов саратовской селекции, за исключением Губернии, Виктории 95 и Калач 60 (см. табл. 1).

Наиболее контрастно выражена значимость биологических особенностей заложения метамеров побега и их последующего морфогенеза в соответствующих агроклиматических условиях, при анализе структуры урожая по вариационным кривым элементов продуктивности растений [6]. Этому предшествует выборочный учёт распределения растений в агропопуляции сортов по классам вариации отдельных эле-

ментов продуктивности, в частности, числу побегов, количеству колосков колоса, числу и массе зерновок в колосе.

По классам вариации числа побегов для каждого из периодов вегетации были отмечены свои специфические особенности, определяемые, по нашему мнению, в первую очередь погодными условиями. У большинства сортов число классов составляло преимущественно 4–5, в отдельные годы репродукции у некоторых сортов отмечалось 3 или 6 классов. Как правило, большая часть растений каждого из сортов представлена во 2-м и 3-м классах вариации. В отдельные годы репродукции, благоприятные для кушения, сохранения боковых побегов, максимальное число растений в агропопуляции некоторых сортов может наблюдаться в 4, 5 и 6 классах.

Условия вегетации растений существенно сказываются на их распределении по классам вариации количества колосков в колосе главного побега. Например, в условиях 2009–2010 гг. по количеству колосков колоса главного побега большее число растений в агропопуляции у всех исследуемых сортов наблюдалось в 3-м классе – от 48 (Саратовская остистая, Созвездие) до 72% (Саратовская 17, Калач 60). У некоторых сортов часть растений выявлены и в других классах вариации: в 1-м – от 4 до 8%, 2-м – от 4 до 24%, 4-м – от 4 до 32%, в 5-м – от 4 до 12%, в 6-м – 8% (табл. 2).

Таблица 2

Число растений пшеницы сортов саратовской селекции по классам вариации количества колосков колоса главного побега, 2009–2010 гг., %

Сорт	Класс вариации					
	1	2	3	4	5	6
Мироновская 808	8	24	68	0	0	0
Лютесценс 230	4	12	52	32	0	0
Саратовская 8	0	12	64	24	0	0
Саратовская 90	0	4	68	28	0	0
Саратовская остистая	4	8	48	28	12	0
Губерния	0	4	52	20	16	8
Виктория 95	8	8	64	16	4	0
Жемчужина Поволжья	0	12	64	12	12	0
Саратовская 17	0	4	72	20	4	0
Калач 60	4	20	72	4	0	0
Эльвира	0	12	60	28	0	0
Созвездие	8	12	48	32	0	0

Распределение растений среди исследуемых сортов по классам вариации количества колосков колоса главного побега в условиях 2011–2012 гг. значительно отличалось от предыдущих лет. У трёх сортов (Мироновская 808, Жемчужина



Поволжья, Эльвира) из двенадцати растения присутствовали во всех шести классах вариации. Максимальное число растений у отдельных сортов наблюдалось в разных классах вариации: в 3-м – 30% (Мироновская 808), 4-м – от 33% (Калач 60) до 43% (Лютесценс 230), 5-м – от 40 (Жемчужина Поволжья) до 60% (Саратовская 8), 5-м и 6-м – по 30% (Виктория 95), 6-м – от 37 (Эльвира) до 63 (Губерния, Саратовская 90, Саратовская 17, Созвездие). В отличие от предыдущих лет репродукции большая часть сортов саратовской селекции была отнесена к 5-му и 6-му классам вариации по количеству колосков колоса главного побега (табл. 3). Таким образом, более благоприятные погодные условия в период инициации и роста, развития зачаточного колоса повышают в агропопуляции число растений, относимых к более высоким классам вариации.

Таблица 3

Число растений пшеницы сортов саратовской селекции по классам вариации количества колосков колоса главного побега, 2011–2012 гг., %

Сорт	Класс вариации					
	1	2	3	4	5	6
Мироновская 808	7	13	30	10	20	20
Лютесценс 230	0	3	17	43	27	10
Саратовская 8	0	0	7	30	60	3
Саратовская 90	3	0	0	13	37	47
Губерния	0	0	10	13	37	40
Виктория 95	0	0	17	23	30	30
Жемчужина Поволжья	3	13	3	33	40	7
Саратовская 17	0	0	17	17	3	63
Калач 60	0	3	17	33	27	20
Эльвира	3	3	3	27	27	37
Созвездие	3	3	0	7	13	73

Существенные сортовые различия наблюдались и по другим признакам развития элементов продуктивности колоса главного побега. В частности, по числу зерновок колоса количество классов вариации в агропопуляции растений варьировало от 2 до 6 (у отдельных сортов). В разные годы репродукции преимущественно в агропопуляции растений озимой пшеницы выделяется от 4–5, иногда до 6 классов у некоторых сортов. Высокие температуры и недостаток влаги в фазу цветения пшеницы приводили к тому, что доля растений более низких классов (2-го и 3-го) в агропопуляции того или иного сорта возрастало. В благоприятных условиях варибельность растений по числу зерновок в колосе увеличивается с возрастанием доли растений 4-го и 5-го классов вариации.

При анализе распределения растений по классам вариации массы зерновок в колосе главного побега в агропопуляциях сортов разных лет репродукции были отмечены для каждого из них специфические особенности, определяемые влиянием погодных условий на соответствующие фазы эмбриогенеза зерновки. В частности, число классов вариации в агропопуляции растений может варьировать от 2 до 6 (у отдельных сортов). В разные по погодным условиям годы репродукции преимущественно в агропопуляции растений выделяется от 3–4 до 5–6 классов. Высокие температуры в период налива зерновок приводят к возрастанию числа растений, у которых масса зерновки будет более высоких классов вариации с уменьшением, однако, числа классов вариации. В более благоприятных условиях для эмбриогенеза и налива зерновки варибельность по массе зерновок возрастает с преимущественным представительством растений 3-го и 4-го классов вариации.

Некоторыми исследователями принято оценивать перспективность по урожайности сорта при условии сбалансированности развития отдельных элементов продуктивности побега [6, 7]. Согласно предложенной ранее методике оценки сбалансированности развития элементов продуктивности колоса по завершении вегетации растений считается [6], что наиболее оптимальным для реализации потенциалов колоса на этапах формирования колосков, цветения и налива зерна является расположение полученных из анализа структуры урожая вариационных кривых элементов продуктивности колоса таким образом, чтобы их максимальные значения приходились на один, более высокий класс. Только в этом случае сорт является сбалансированным по элементам продуктивности колоса.

Анализ особенностей развития элементов продуктивности побега в разные годы репродукции показал, что практически все сорта, в том числе Мироновская 808, являются не сбалансированными по развитию элементов продуктивности побегов: 1) общему числу побегов; 2) числу колосков колоса; 3) числу зерновок в колосе; 4) массы зерновок колоса. Однако в отдельные годы у некоторых сортов может наблюдаться сбалансированность элементов продуктивности побега. В период вегетации 2010–2011 гг. у сорта Саратовская остистая были сбалансированы все 4 элемента продуктивности, а у сортов Жемчужина Поволжья, Созвездие и Мироновская 808 были сбалансированы элементы продуктивности колоса.

Ранее при изучении морфогенеза колоса яровой твёрдой пшеницы в селекционном сево-



бороте НИИСХ Юго-Востока было установлено, что большинство сортов являются несбалансированными по развитию элементов продуктивности колоса. В то же время при их выращивании в других регионах России они дают высокие урожаи зерна хорошего качества. На основании этих исследований был сделан вывод, что данный показатель морфогенеза побега скорее отражает уровень пластичности сорта в конкретных условиях вегетации. Исследование формирования колоса яровой мягкой пшеницы подтвердило сделанный вывод, так как только у 9 из 33 сортов пшеницы отмечалась сбалансированность развития элементов продуктивности [4].

Для оценки влияния морфогенетических процессов на величину урожая были предложены другие критерии [8, 9], в том числе морфогенетический индекс продуктивности (МИП) [4]. На

основании ранее предложенной формулы расчёта МИП была определена его величина в разные годы репродукции для каждого из изучаемых сортов по четырём элементам продуктивности: общему числу побегов, количеству колосков в колосе, числу и массе зерновок в колосе.

Как показали наши исследования, морфогенетический индекс продуктивности по общему числу побегов за изученные периоды вегетации варьировал у разных сортов от 1,8 до 4,7 (табл. 4). В среднем за годы репродукции его величина была меньше по сравнению с сортом-стандартом Мироновской 808 у большинства сортов озимой пшеницы саратовской селекции. У некоторых сортов – Саратовской 90, Саратовской 8, Саратовской 17, Созвездия – отмечен значительный размах вариации по данному признаку (см. табл. 4).

Таблица 4

Морфогенетический индекс продуктивности сортов озимой пшеницы по общему числу побегов

Сорт	Годы репродукции			Средний показатель	Размах вариации
	2009–2010	2010–2011	2011–2012		
Мироновская 808	2,48	2,88	3,73	3,03	1,25
Лютесценс 230	2,28	2,20	3,47	2,65	1,27
Саратовская 8	2,16	2,32	4,70	3,06	2,54
Саратовская 90	1,8	3,36	4,50	3,22	2,70
Саратовская остистая	2,88	2,4	–	2,64	0,48
Губерния	2,52	2,52	3,27	2,77	0,75
Виктория 95	1,96	2,16	3,27	2,46	1,31
Жемчужина Поволжья	2,08	2,28	3,07	2,48	0,99
Саратовская 17	2,28	2,36	4,37	3,00	2,09
Калач 60	2,2	2,68	3,70	2,86	1,50
Эльвира	2,44	2,24	3,50	2,73	1,26
Созвездие	2,44	2,36	4,30	3,03	1,94

Морфогенетический индекс продуктивности по числу колосков колоса за анализируемые периоды вегетации варьировал от 2,4 до 5,43, т.е. достигал у отдельных сортов (Созвездие, Саратовская 90, Саратовская 17, Губерния) значений, близких к предельному – 6. По годам репродукции наблюдалось изменение величины МИП у одного и того же сорта. Большой размах вариации по данному признаку наблюдался у Саратовской 90, Созвездия, Саратовской 17, Эльвиры. Относительно Мироновской 808 в среднем за эти годы его величина была больше у всех сортов саратовской селекции, за исключением Калач 60 (рис. 1).

Морфогенетический индекс продуктивности по числу зерновок колоса за рассматриваемые периоды вегетации варьировал от 2,04 до 4,13. Большой размах вариации по данному признаку

наблюдался у Саратовской 90, Калача 60, Саратовской 17, Эльвиры, т.е. преимущественно у тех же сортов, для которых свойственно существенное варьирование МИП по числу колосков колоса. В среднем за эти годы по сравнению с Мироновской 808 значения МИП по числу зерновок колоса были больше у 8 из 11 сортов саратовской селекции (рис. 2).

Морфогенетический индекс продуктивности по массе зерновок составлял от 2,52 до 4,67. Его значения варьировали по годам репродукции, у некоторых сортов более значительно – Калач 60, Эльвира. Относительно Мироновской 808 в среднем за эти годы его величина была больше у 5 из 11 сортов саратовской селекции – Саратовской 90, Саратовской остистой, Созвездие, Саратовской 8 и Саратовской 17 (рис. 3).

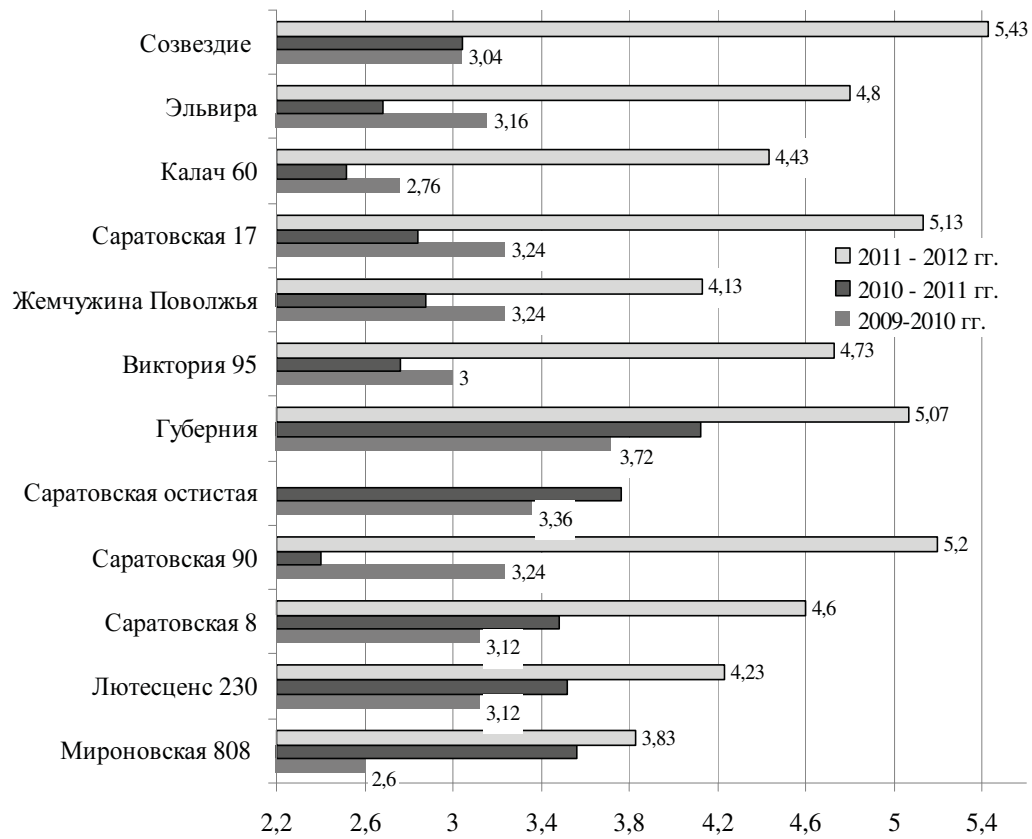


Рис. 1. Морфогенетический индекс продуктивности сортов озимой пшеницы по числу колосков

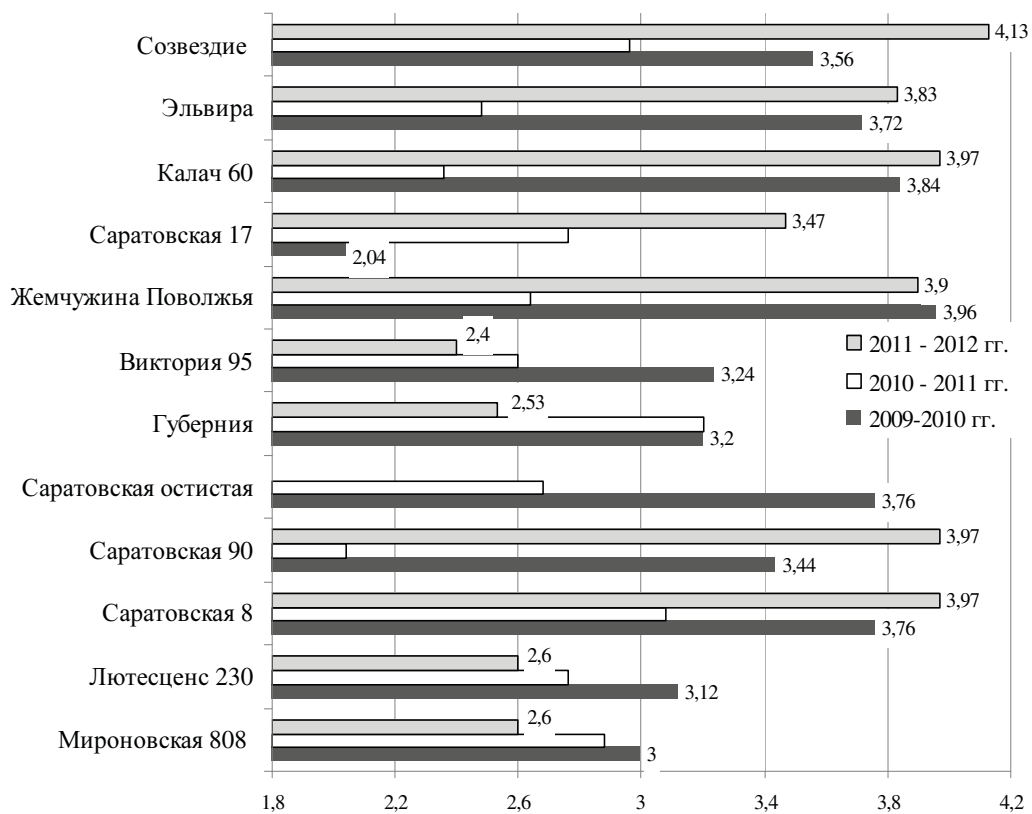


Рис. 2. Морфогенетический индекс продуктивности сортов озимой пшеницы по числу зерновок колоса

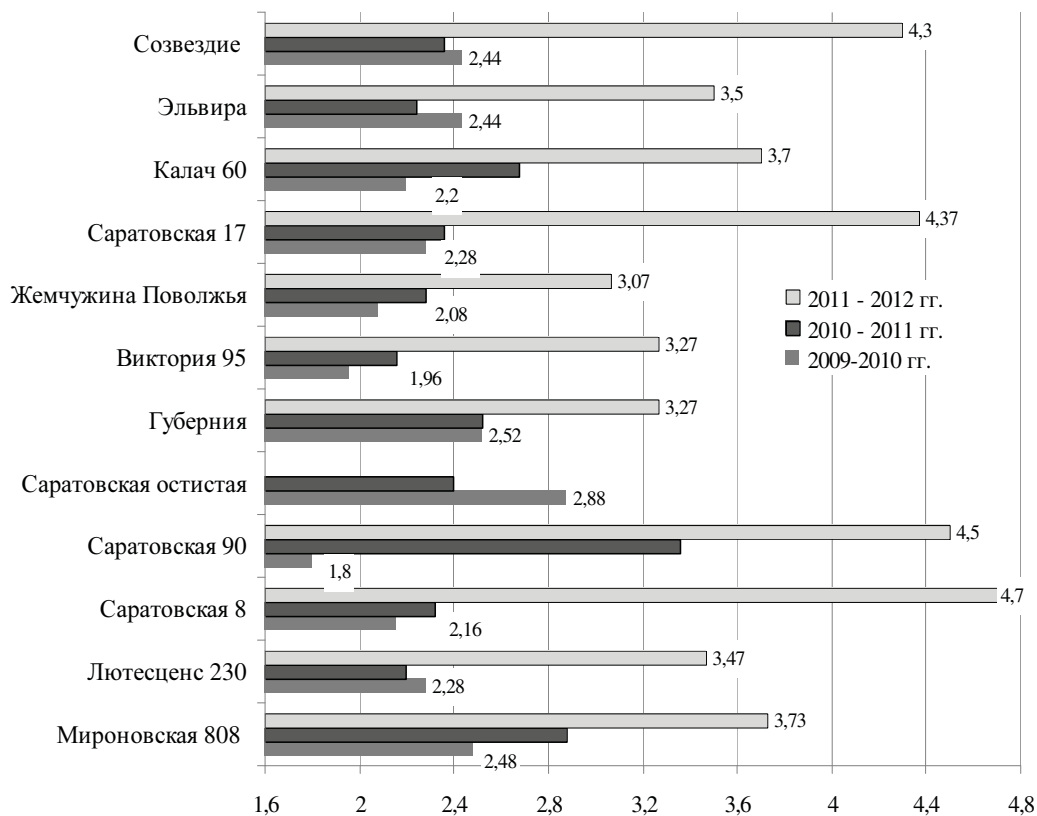


Рис. 3. Морфогенетический индекс продуктивности сортов озимой пшеницы по массе зерновки

Таким образом, по результатам оценки морфогенетического индекса продуктивности по 4 элементам (числу побегов, числу колосков и зерновок колоса, массы зерновок) можно сделать вывод о существенных различиях некоторых сортов по величине индексов. Полученные расчётные значения МИП позволяют говорить о возможности дальнейшего роста урожайности сортов саратовской селекции с учётом вклада в урожай каждого из элементов продуктивности.

Список литературы

1. Таланов В. В. Желательное распределение зерновых культур в СССР в связи с естественно-историческими районами // Растениеводство СССР. Л.: Изд-во Ин-та приклад. ботаники и нов. культур, 1930. С. 155–176.
2. Комаров Н. И., Васильчук Н. С. Семеноводство полевых культур в Саратовской области в условиях рыночных отношений // Селекция и семеноводство. 1999. № 4. С. 19–25.
3. Левицкая Н. Г., Шаталова О. В., Иванова Г. Ф. Обзор средних и экстремальных характеристик климата Саратовской области во второй половине XX – начале XXI века // Аграр. вестн. Юго-Востока. 2009. №1. С. 30–34.
4. Степанов С. А., Сигнаевский В. Д., Касаткин М. Ю., Ивлева М. В. Формирование элементов продуктивности колоса яровой мягкой пшеницы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 65–70.
5. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. М.: Агропромиздат, 1985. 352 с.
6. Морозова З. А. Основные закономерности морфогенеза пшеницы и их значение для селекции. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. 164 с.
7. Сандухадзе Б. И., Рыбакова М. И., Морозова З. А. Научные основы селекции озимой пшеницы в нечерноземной зоне России. М.: МГИУ, 2003. 426 с.
8. Кумаков В. А., Евдокимова О. А., Буянова М. А. Распределение сухого вещества между органами в связи с продуктивностью и засухоустойчивостью сортов пшеницы // Физиология растений. 2001. Т. 48. С. 421–426.
9. Торон Е. А., Торон А. А. Взаимосвязи между элементами продуктивности озимой ржи и возможности использования их в селекции // Вестн. РАСХН. 2011. № 1. С. 62–64.



УДК 581.1:633.7.635

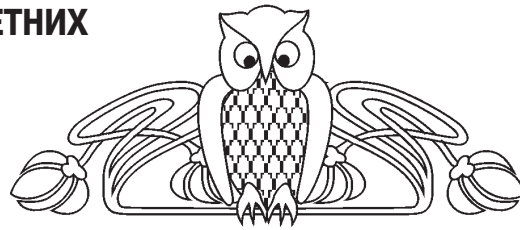
ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ КРОНЫ ОДНОЛЕТНИХ САЖЕНЦЕВ ЯБЛОНИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МОРФОГЕНЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПРИВИВАЕМЫХ ПОЧЕК

Н. А. Спивак, В. А. Спивак*

Саратовский государственный аграрный университет

*Саратовский государственный университет

E-mail: spivak_va@mail.ru



В статье представлены результаты исследования влияния морфогенетического состояния окулируемых почек на формирование кроны однолетних саженцев трёх сортов яблони. Скороплодные сорта способны образовывать цветы в большинстве пазушных почек на однолетних вегетативных побегах. Установлено, что апикальные меристемы прививаемых почек, находящиеся в переходном или генеративном состоянии, образуют саженцы с двумя и более стволами. На следующий год они способны дать первый урожай. В качестве подвоя использовали перспективный клон 54-118.

Ключевые слова: крона, саженцы, яблоня, морфогенез, почка, окулировка, апикальное доминирование, конус нарастания побега, подвой, привой, сорт.

Features of Development of Krone of Annual Saplings of the Apple-tree Depending on the Morphogenetic Conditions of Imparted Buds

N. A. Spivak, V. A. Spivak

The article is about the examination of influence of a morphogenetic state of grafted buds to forming the head of apple three yearlings. Early-maturing varieties are able to form the flowers in most axillary buds at the annual vegetative shoots. During the transitional or generative period the apical meristems of grafting buds form seedlings with two or more trunks. The next year they are able to give the first crop. A promising clone 54-118 was used as a body stock.

Key words: krone, saplings, apple-tree, morphogenesis, bud, inoculation, scion, stock, apex domination, shoot of apex, grade.

Система интенсивного садоводства включает в себя несколько элементов, позволяющих ускорить наступление плодоношения и повысить урожайность в несколько раз. Это становится возможным при соблюдении следующих требований:

- загущенное размещение плодовых деревьев;
- перестройка кроны деревьев и ограничение их размеров;
- применение специальных приёмов, ускоряющих плодоношение;

– подбор сортов, отличающихся ранним вступлением в плодоношение и высокой продуктивностью;

– подбор подвоев, способных повлиять на скороплодность, повышение урожайности и уменьшение размеров деревьев [1, 2].

Как видно из вышепредставленного перечня элементов, раннее вступление в период плодоношения саженцев яблони можно достичь с помощью различных приёмов. Однако эти приёмы нуждаются в научно обоснованном подходе при выборе посадочного материала для промышленного сада в конкретном регионе с учётом почвенно-климатических условий. В зоне Нижнего Поволжья эта проблема в настоящее время является особенно актуальной [3].

Создание устойчивых в регионе садов современного интенсивного типа возможно:

– во-первых, при наличии лучших слаброслых клоновых подвоев, способствующих ускоренному развитию саженцев и переходу их к раннему плодоношению;

– во-вторых, при использовании районированных эффективных сортов с таким типом роста, который должен способствовать не только раннему вступлению в плодоношение, но и формировать компактную форму кроны, быстро наращивать урожай, ежегодно обильно плодоносить и т.д., то есть обладать качествами, составляющими экономическую характеристику сорта;

– в третьих, с внедрением прогрессивной технологии получения высокоэффективных саженцев.

Все перечисленные условия только тогда становятся значимыми, когда используются в комплексе и направлены на формирование сверхинтенсивной оптико-биологической сферы саженцев [1–4], поэтому исследования в этом направлении до сих пор остаются актуальными.

Изучение закономерностей развития функциональных особенностей и архитектоники кроны



растений, представляющих экономический интерес в садоводстве, является важной областью физиологических исследований. Поскольку ведущим элементом в системе производственных мероприятий, применяемых в интенсивном садоводстве, является эксплуатируемый объект – плодовое дерево, способное давать продукцию с первых лет жизни саженца. Современный интенсивный сад, по определению Г. В. Трусевича (1978), это сообщество относительно малоразмерных скороплодных деревьев, размещённых густо» [1]. Существует немало способов получения скороплодных плодовых деревьев [2, 5], иногда на их создание уходит несколько лет.

Целью нашей работы было изучение влияния морфофизиологического состояния прививаемых почек яблони на формирование кроны сортовых саженцев, различающихся по скороплодности, при производстве посадочного материала для садов интенсивного типа.

Для реализации поставленной цели были определены следующие задачи:

- 1) провести анатоμο-морфологический анализ состояния прививаемых почек районированных сортов яблони;
- 2) изучить морфофизиологические особенности роста и развития побегов, организующих крону из привитых районированными сортами яблони почек на клоновом подвое.

Материалы и методы

Исследования проводили на базе Экспериментального хозяйства СГАУ им. Н. И. Вавилова и плодосовхозе «Заря» Энгельского района в 1986–1990 гг. Объектами исследования являлись почки трех районированных сортов: Антоновка обыкновенная, Вагнера призовое, Саратовское – и полученные с их помощью однолетние саженцы. Выбор сортов был неслучаен: Антоновка обыкновенная – эталонный по устойчивости сорт для зоны Поволжья, используемый для селекции в качестве сортообразователя. Вагнера призовое – эталонный сорт по скороплодности и урожайности, аналогично Антоновке является сортообразователем многих перспективных сортов. Саратовское – сорт местной селекции, является дочерним сортом вышеназванных яблонь. Почки для прививки отбирали с однолетних побегов, развившихся на десятилетних маточно-сортовых растениях: Саратовское и Вагнера призовое, вегетировавших на карликовом подвое ПБ-9. Подвоем Антоновки обыкновенной являлся сеянец Аниса sp. Однолетние саженцы всех сортов получали с помощью окулировки отводков полукарликового подвоя 54-118.

Морфогенетическое состояние окулируемых почек анализировали по анатомическим препаратам. Почки для постоянных препаратов фиксировали в смеси ФУС, нарезали на ротационном микротоме, толщина срезов – 27 мкм. Постоянные препараты окрашивали гематоксилином Гайденгайна. Временные препараты готовили на ручном микротоме опасной бритвой. Срезы толщиной 100–150 мкм окрашивали 2%-ным раствором сафранина и заключали в глицерин [6].

Площадь листьев растений определяли весовым методом.

Рост и развитие элементов кроны саженцев оценивали на 10 растениях каждого сорта, повторность опыта – 4-кратная по каждому сроку прививки. Экспериментальный материал обрабатывали по Доспехову [7].

Результаты и их обсуждение

Известно [8], что формирующиеся на побегах почки гетерогенны по морфофизиологическому состоянию, число цветков в соцветии пазушных почек в сравнении с кольчатками всегда меньше, в их строении нередко наблюдаются аномалии. Следовательно, развивающиеся из них побеги уже изначально не могут быть тождественными. Более того, проведение окулировки подвоя в различные сроки может в значительной степени оказать влияние на особенности развития саженцев с первого года жизнедеятельности. По этой причине необходимо было проанализировать состояние используемых для окулировки почек маточно-сортовых растений, сформировавшихся на однолетних побегах.

В качестве морфофизиологических параметров использовали: длину и диаметр при основании побега, количество листьев и метамеров, длину и диаметр метамеров, высоту прививаемой почки и площадь листа, в пазухе которого она находилась (табл. 1). На основании полученных данных установили, что по высоте прививаемых почек и длине междоузлий наиболее выровненным материалом обладал сорт Вагнера призовое. Антоновка отличалась значительной вариабельностью высоты прививаемых почек и длины междоузлий. Дочерний сорт Саратовское по названным параметрам был ближе к Антоновке, но отличался от неё большей вариабельностью длины побегов и стабильно высокими размерами их диаметров, таким образом, по степени развития побегов превышая родительские сорта. Для него характерны самые высокие почки и самые короткие междоузлия.



Таблица 1

Морфофизиологическая характеристика изменчивости элементов вегетативных побегов яблони, отобранных для окулировки

Морфофизиологический параметр структурных элементов побегов	Исследуемый сорт яблони		
	Вагнера призовое	Антоновка обыкновенная	Саратовское
Длина побега, см	34,5–40,2	28,1–39,4	32,4–49,9
Диаметр побега, см	3,9–5,5	5,1–6,5	5,6–7,4
Количество листьев на побеге, шт.	16–24	14–18	18–28
Количество метамеров на побеге, шт.	22–29	20–24	22–34
Длина междоузлий над почками, взятыми для окулировки, см	2,8–4,0	1,5–5,3	1,3–2,6
Диаметр междоузлий, см	0,28–0,46	0,3–0,52	0,26–0,38
Высота окулируемых почек, мм	3,8–5,6	3,0–6,3	4,2–7,1
Площадь листьев, в пазухе которых находились почки, см ²	23,1–46,3	40,7–80,8	37,4–63,7

Таким образом, из полученных результатов морфометрического анализа состояния однолетних побегов трёх сортов яблонь следует, что Вагнера призовое раньше всех исследуемых сортов завершал вегетативный рост и приступал к дифференциации формирующихся внутри почечных структур и органов побега. Характерной особенностью сильнорослого сорта Антоновка обыкновенная являлись растянутый период вегетативного роста побегов, меньшее количество метамеров и самые крупные по площади листья. Сорт Саратовское, судя по укороченным междоузлиям, проявлял выраженные признаки слаборослости, унаследованные от Вагнера призовое.

В результате анатомо-морфологического анализа прививаемых почек были установлены морфогенетические особенности состояния в них апекса. Основными критериями состояния являлись форма конуса нарастания и степень развития структурных элементов апекса. Все исследованные почки по этим признакам чётко разделялись на вегетативные, прифлоральные и флоральные. Почки, находившиеся в вегетативном состоянии, обладали куполовидной формой конуса нарастания и расширенной осевой частью с формирующимися на ней листовыми примордиями (рис. 1). Прифлоральные почки (рис. 2) имели уплощенный конус нарастания и зауженную осевую часть будущего соцветия, на которой

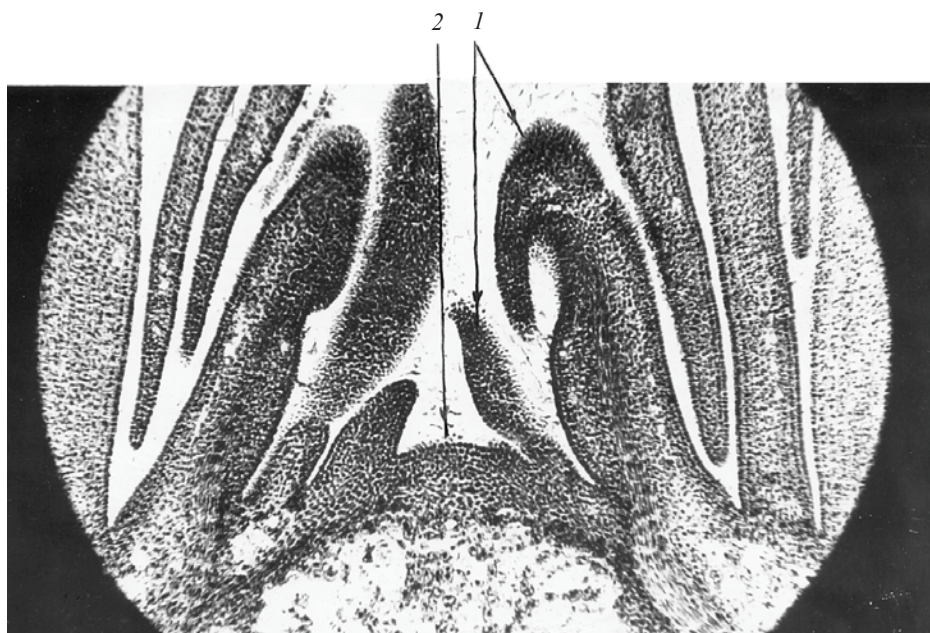


Рис. 1. Вегетативная почка яблони сорта Антоновка обыкновенная, ув. $\times 75$ (постоянный препарат): 1 – листовые примордии; 2 – конус нарастания побега



в пазухах листовых примордиев закладывались цветочные бугорки. В почках (рис. 3), перешедших во флоральное состояние, в терминальной части завершалось развитие апикальной меристемы формированием элементов цветка, при

этом осевая часть апекса трансформировалась в ось соцветия. В пазухах листовых примордиев этой оси цветочные бугорки различались по степени развития, отставая в базипитальном направлении.



Рис. 2. Прифлоральное состояние конуса нарастания в почке яблони сорта Саратовское, ув. x100, (временный препарат): 1 – ось соцветия; 2 – заложенный латеральный цветочный бугорок

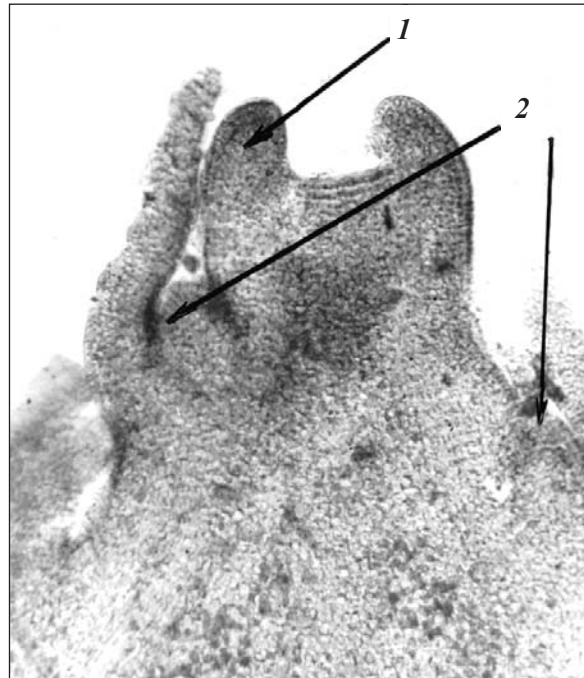


Рис. 3. Флоральное состояние конуса нарастания в почке яблони сорта Саратовское, ув. x100 (временный препарат): 1 – обособление чашелистиков у терминального цветка; 2 – цветочные бугорки вдоль оси соцветия

Таким образом, сортовой прививой во все сроки проведения окулировок имел почки, различающиеся морфогенетическим состоянием внутрпочечных структур, меристем конусов нарастания, и следовательно, можно было ожидать многообразия ответных реакций уже в первый год формирования кроны саженцев.

В течение последующего вегетационного периода происходило собственно становление архитектоники надземной части однолетних саженцев из привитых почек. Всё многообразие вариантов развития кроны формирующихся однолетних саженцев исследуемых сортов яблони, по сути, зависело от онтогенетического состояния апикальной меристемы привитой почки и степени выраженности апикального доминирования (табл. 2).

При вегетативном состоянии конуса нарастания прививаемой почки апикальное доминирование в них сохранялось, поэтому формировались исключительно однопобеговые саженцы.

Закладка цветка в апикальной части прививаемой почки и формирование вдоль её осей цветочных бугорков приводили к утрате апикального доминирования. Подвои, привитые такими почками, при их развитии образовывали саженцы с кроной, состоящей из двух и более вертикальных побегов. Число побегов зависело от степени дифференциации тканей во флоральных зачатках. Слабая детерминированность развития структур в цветочных почках из-за отсутствия апикального доминирования приводила к тому, что меристемы либо прекращали развитие элементов цветка и переходили в состояние покоя, либо изменяли направленность развития – от флорального к вегетативному. В результате латеральные зачатки, находившиеся на цветочной оси, формировали вегетативные структуры, что приводило к образованию саженцев с кустовидным габитусом, разветвлённым при основании. Продолжительность периода со слабо выраженным апикальным доминированием сохранялась на протяжении всего времени формирования генеративных органов.



Таблица 2

Развитие побеговой части формирующегося однолетнего саженца в зависимости от состояния заокулированной почки

Состояние элементов прививаемой почки	Развитие структур в надземной части
Вегетативное	
Заложение и формирование листовых примордиев	Формируется один главный побег, цветов нет
Прифлоральное	
В почке обозначилась цветочная ось с заложившимися на ней 2–5 цветковыми бугорками	Формируются вегетативные побеги от 2 до 5 штук
У верхушечного цветка заложилась чашелистики; цветочные зачатки, расположенные вдоль цветочной оси, имеют вид бугорков	Цветёт, формируется от 2 до 4 вегетативных побегов
Флоральное	
Верхушечный цветок образовал тычиночные бугорки, расположенные под ним цветочные зачатки сформировали чашелистики	Цветёт и формирует одиночный побег

С момента заложения тычиночных бугорков в терминальном цветке (V этап органогенеза) все меристемы нижележащих зачатков на цветочной оси переходили к формированию вегетативных элементов цветка. В результате прививки такими почками, как правило, образовывались однопобеговые саженцы с укороченным цветочным соцветием при основании. Вегетативный побег в данном случае развивался из наименее дифференцированной почки фрондозно-брактеозного зонтиковидного соцветия [9] либо из пазушных вегетативных почек, расположенных при основании оси соцветия.

Однолетние отводки полукарликового клонового подвоя 54-118 были окулированы наиболее развитыми (морфологически крупными) почками

маточно-сортовых растений, расположенными в средней части однолетнего побега. Прививки осуществляли в рекомендованные для средней полосы России сроки [2]. В течение месяца с конца июля окулировку проводили трижды с интервалом в неделю, а последнюю – через 14 дней, так чтобы в опыте оказалось как можно больше почек в прифлоральном состоянии.

Следующим этапом работы было проведение анализа состояния развития кроны у саженцев в зависимости от сроков проведения окулировки. В результате анализа кроны саженцев сорта Антоновка обыкновенная установили (табл. 3), что независимо от сроков окулировки в подавляющем большинстве надземная часть была представлена одним неразветвлённым побегом.

Таблица 3

Состояние кроны однолетних саженцев исследуемых сортов яблонь в зависимости от сроков проведения окулировки

Срок окулировки	Выход саженцев с различным числом побегов, в %							% зацветших окулянтов
	Саженцы с различным числом побегов							
	1	2	3	4	5	6	7	
Антоновка обыкновенная								
29 VII	100	0	0	0	0	0	0	0
5 VIII	83	6*	0	11*	0	0	0	11
12 VIII	94	0	6	0	0	0	0	0
26 VIII	100	0	0	0	0	0	0	0
Вагнера призовое								
29 VII	77*	7*	0	7	9*	0	0	11
5 VIII	49*	31*	11*	3	3	0	3*	29
12 VIII	70*	19*	7*	0	4	0	0	41
26 VIII	67*	33	0	0	0	0	0	17
Саратовское								
29 VII	85	4	4	0	7	0	0	0
5 VIII	68*	20*	3*	6	3*	0	0	17
12 VIII	55*	18*	12*	6*	9	0	0	12
26 VIII	88*	12	0	0	0	0	0	53

Примечание. * – зацветшие окулянты.



Основной причиной формирования такой кроны прежде всего являлась сортовая особенность. Антоновка обыкновенная, несмотря на то что в селекции яблони она используется как сортообразователь, обладающий комплексной устойчивостью к экологическим факторам, скороплодным сортом не является (начало её плодоношения после посадки в сад наступает на 5–7-й год). Сорт обладает крупной кроной, плодоносит преимущественно на кольчатках, периодичен в плодоношении. Поэтому почки на однолетних побегах, используемые для прививки, как правило, остаются в вегетативном состоянии и обладают ярко выраженным апикальным доминированием. Несмотря на формирование 17% саженцев с кроной, состоящей из 2–4 побегов, в случае прививки в первой половине августа, и 11% зацветших окулянтов – это скорее исключение для Антоновки. Вероятно, данный факт являлся отражением сложившихся климатических условий, благоприятным сочетанием трофических и фитогормональных факторов, что обеспечивало переход меристем в генеративное состояние. Образование однопобеговых саженцев обусловлено прежде всего сохранением в конусе нарастания прививаемой почки апикального доминирования.

Иной ответной реакцией обладали почки сорта Вагнера призовое, отобранные с однолетних побегов маточно-сортовых растений, они по времени развития опережали два других сорта. В конце июля, судя по количеству побегов на саженцах, почки, используемые для окулировки, находились в прифлоральном или флоральном состоянии. В течение последующих двух недель процессы дифференциации флоральных элементов в апексе почек продолжались. Весной следующего года отмечено увеличение числа саженцев с цветущими и вегетирующими образованиями. Почки, привитые в последний срок, имели невысокий процент зацветания. Из них обычно формировались саженцы с двумя побегами. Очевидно, в течение летне-осеннего периода многим привитым почкам

для завершения флорального органогенеза в связи с трансплантацией не хватило времени и питательных веществ на развитие. Поэтому зачатки цветов в зимне-весенний период либо погибали, либо оставались в недоразвитом состоянии. В то время как вегетативные почки успешно перенесли зимний период, что следует из результатов ветвления побегов. Времени для перехода в состояние физиологического покоя оказалось достаточно. Наиболее оптимальным сроком для окулировки подвоя сортом Вагнера призовое, с целью получения кустовидной формы кроны, являлась первая декада августа. Апикальные меристемы у 50% прививаемых почек в это время находились в прифлоральном состоянии.

В противоположность материнскому сорту, Саратовское имел временные значения переходного и генеративного периодов развития почек, соответствующие более всего отцовскому сорту (Вагнера призовое), как по количеству побегов у саженцев, так и по проценту зацветших растений. Основным различием между дочерним и отцовским сортом следует считать лишь меньшее количество саженцев с кустовидной формой кроны и отсутствие однолеток с более чем пятью побегами. На основании полученных результатов можно заключить, что дочерний сорт унаследовал от Вагнера призовое помимо слаброслости способность к скороплодности.

По окончании вегетационного периода, в результате проведения морфофизиологического анализа состояния однолетних саженцев, установили, что для Антоновки обыкновенной (табл. 4) характерно было развитие однопобеговых саженцев или саженцев с наименьшим количеством развившихся побегов из привитой почки, но с ярко выраженным лидером. Тип роста и минимальная листовая поверхность саженцев, очевидно, являлись ограничивающими факторами закладки плодовых образований и цветочных почек в целом. Однолетние растения этого сорта заметно уступали двум другим сортам.

Таблица 4

Состояние элементов кроны сортовых однолетних, двух- и более побеговых саженцев по окончании вегетационного периода

Оценочный параметр состояния саженца	Исследуемые сорта яблони		
	Антоновка обыкновенная	Вагнера призовое	Саратовское
Листовая поверхность, м ²	0,15–0,2	0,3–0,5	0,23–0,35
Диаметр штамбика, см	1,2–1,4	1,3–1,5	1,2–1,5
Прирост диаметра штамбика, см	0,4–0,5	0,5–0,7	0,3–0,6
Высота лидера в кроне однолетнего саженца, см	70–79	81–100	57–85
Суммарная длина побегов, см	89–123	120–189	97–133
Количество развившихся побегов из заокулированной почки, шт.	2–4	2–7	2–5
Количество плодовых образований – прутиков, кольчаток, шт.	0,6–2,5	2,0–5,4	0,8–3,2
Количество цветочных пазушных почек, шт.	7–15	8–19	12–36



Из почек сорта Вагнера призовое формировались саженцы с кустовидной формой кроны, состоящей из большого числа побегов при основании – от двух до семи, с преобладанием на них плодовых прутиков и самыми высокими лидерами. Более того, окулировка в поздние сроки приводила к формированию саженцев с максимальным приростом боковых побегов. Причем установлена прямая зависимость увеличения прироста от срока окулировки: чем позже прививка, тем выше прирост. Саженцы этого сорта развивали самую большую листовую поверхность, что отражалось на количестве плодовых образований и пазушных цветочных почек.

Однолетние саженцы сорта Саратовское по суммарной длине побегов и количеству боковых побегов занимали среднее положение, а по высоте лидера – последнее. Из плодовых образований у них преобладал кольчаточный тип, более характерный для Антоновки. Главной сортовой особенностью саженцев этого сорта, сформированных на клоновом подвое 54-118, являлась способность к закладке самого большого количества плодовых почек, потенциально способных к цветению. Очевидно, что данная особенность сорта была обусловлена тем, что при равной длине побегов с материнским сортом однолетки Саратовское имели площадь листьев на саженцах в 1,5–2 раза превышающую Антоновку и унаследовали тип роста, характерный для сорта Вагнера призовое.

На основании проведенных исследований особенностей развития кроны однолетних саженцев яблони в зависимости от морфогенетического состояния прививаемых почек можно сделать вывод, что, зная морфофизиологическое состояние апикальных меристем побега, можно получать саженцы с определёнными прогнозируемыми характеристиками. Использование слаборослых подвоев и почек скороплодных сортов, находящихся в переходном или генеративном состоянии, позволяет получать саженцы с кустовидной формой кроны, состоящей из нескольких параллельных стволиков, растущих практически от поверхности почвы [10]. Такой тип кроны, ввиду его устойчивости к экологическим факторам, рекомендуется использовать для районов с резко континентальным климатом [1, 2].

Способность скороплодных сортов в первый год развития побегов формировать пазушные цветочные почки позволяет отнести данный тип кроны к перспективному и рекомендовать использование саженцев в интенсивных садах. При создании таких садов требуется большое количество деревьев, при этом очень важен вопрос структуры надземной части: один ствол у каждого

дерева или два-три параллельных. Работы в этом направлении проводились С. А. Мухиным и для создания двухствольных саженцев осуществлялась окулировка подвоя двумя почками [1]. Затраты на вторую прививку глазком окупались многократно добавочным урожаем, особенно при использовании сорта Вагнера призовое [1]. В ходе наших исследований установлено, что для получения саженцев с кроной, состоящей из параллельных побегов, нет необходимости в проведении второй прививки.

Использование для окулировки почек, находящихся в прифлоральном или флоральном состоянии, ввиду асинхронности в развитии зачаточных цветков на протяжении цветочной оси, является важным свойством для получения кустовидной формы кроны саженцев. При этом расположенные ниже цветки, как правило, отстают от центрального на 1–2 этапа органогенеза, что позволяет получать саженцы с различным числом параллельных побегов. Развитие двух и более побегов из таких привитых почек зависит от сортовой специфичности и морфогенетического состояния формирующихся цветков [8]. Известно [9], что число цветков в соцветии яблони может составлять 5–16; наиболее развитыми из них являются верхушечные; опадение цветков идёт в центростремительном направлении. Следовательно, число побегов при получении безштабовой кустовидной кроны будут определять сортовая принадлежность прививаемой почки, этапы органогенеза цветков на её оси и физиологическое состояние комплекса элементов в системе привой–подвой.

Выводы

1. Морфогенетическая организация окулируемой почки непосредственно влияет на формирование кроны однолетних саженцев яблони, степень ее разветвленности, переход почек в генеративное состояние. Саженцы с кустовидной формой организации надземной части в первый год их развития удастся получить, используя пазушные почки скороплодных сортов интенсивного типа, находящиеся в прифлоральном состоянии.

2. Апикальные меристемы пазушных почек однолетних побегов изученных скороплодных сортов ко времени проведения окулировки по степени развития могут находиться до 50% в генеративном состоянии.

3. Прививка окулировкой сортов яблони Вагнера призовое и Саратовское на клоновый подвой 54-118 в первой декаде августа способствует получению максимального выхода саженцев-однолеток с кустовидной формой кроны.



4. Однолетние саженцы сортов Вагнера призовое и Саратовское, привитые на полукарликовый подвой 54-118, формировали на приросте данного года плодовые образования и генеративные пазушные почки, потенциально способные к цветению в количестве 10–25 и 15–36 соответственно.

Список литературы

1. Трусевич Г. В. Интенсивное садоводство. М. : Россельхозиздат, 1978. 204 с.
2. Потапов В. А., Ульяницыев А. С., Крысанов Ю. В. и др. Слаборослый интенсивный сад. М. : Росагропромиздат, 1991. 219 с.
3. Бгаишев В. А. Современные подвои для плодовых культур в Нижнем Поволжье // Питомник и частный сад. 2011. № 6. С. 8–11.
4. Кудрявец Р. П. Продуктивность яблони. М. : Агропромиздат, 1987. 308 с.
5. Хартманн Х. Т., Кестер Д. Е. Размножение растений. М. : Центрполиграф, 2002. 363 с.
6. Барыкина Р. П., Веселова Т. Д., Девятов А. Г., Джалилова Х. Х., Ильина Г. М., Чубатова Н. В. Справочник по ботанической микротехнике. М. : Изд-во Моск. ун-та, 2004. 312 с.
7. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). М. : Колос, 1985. 236 с.
8. Исаева И. С. Продуктивность яблони (процесс формирования). М. : Изд-во Моск. ун-та, 1989. 149 с.
9. Игнатьева И. П., Постников А. Н., Борисов Н. В. Плодовые и овощные культуры СССР : альбом. М. : Агропромиздат, 1990. 183 с.
10. А. с. SU 672950 A1. Способ формирования кроны яблони / Н. А. Спивак. Опубл. 30.08.91, Бюл. № 32.

УДК 595.44

К ФАУНЕ ПАУКОВ (ARACHNIDA: ARANEI). НОВЫЕ И ИНТЕРЕСНЫЕ НАХОДКИ ИЗ УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Ю. Г. Алексеенко

Ульяновский государственный педагогический университет
E-mail: spider1979@mail.ru

Для Ульяновской области приведен список 11 видов пауков, из которых 8 – новые для Поволжья, 2 вида – *Alopecosa psammophila* Buchar, 2001 и *Zelotes potanini* Schenkel, 1963 – впервые отмечены для европейской части России и 1 вид – *Agelena orientalis* C. L. Koch, 1837 – новый для фауны России.

Ключевые слова: пауки, фауна, степи, Среднее Поволжье, Русская равнина, Ульяновская область, Россия.

**To the Knowledge of the Spider Fauna (Aranei)
of the Middle Volga Region.
New and Interesting Records from the Ulyanovsk Area**

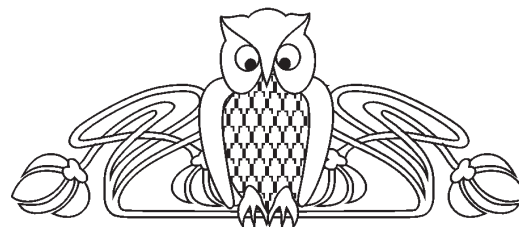
Yu. G. Alekseenko

Eleven spider species are recorded from the Ulyanovsk Area, 11 of which are reported as new to the Middle Volga Region, two species, *Alopecosa psammophila* Buchar, 2001, and *Zelotes potanini* Schenkel, 1963, are new to the European part of Russia, and one, *Agelena orientalis* C. L. Koch, 1837, is new to the araneofauna of Russia.

Key words: spiders, fauna, steppes, Middle Volga Region, Russian Plane, Ulyanovsk Area, Russia.

Введение

Ульяновская область является уникальной территорией, на которой сочетаются разные природные зоны – от южных участков темнохвойной



тайги на севере до солонцеватых и меловых степей на юге, определяя тем самым сложный состав растительного и животного мира, в частности пауков. До 2009 г/ область была одним из самых слабоизученных в отношении аранеофауны регионов Среднего Поволжья и насчитывала лишь 225 видов пауков [1–3]. К этому времени на территории Республики Татарстан насчитывалось 304 вида пауков [4], на более ранний период на территории Республики Марий Эл – 389 видов, Чувашской Республики – 238 видов, Самарской области – 470 видов пауков [1]. Активная инвентаризация аранеофауны области началась лишь с 2010 г. В ходе авторских исследований сезонов 2010–2012 гг. для области было добавлено 137 новых видов, причем 11 из них оказались новыми для Среднего Поволжья [5–10].

Материалы и методы

Материалом для статьи послужили сборы преимущественно 2010–2012 гг. из различных районов Ульяновской области. Пауков собирали с помощью почвенных ловушек (пластмассовые стаканы емкостью 250 мл, заполненные на 1/3



4%-ным раствором формалина или 40%-ным раствором этилового спирта), кошением, просеиванием подстилки сифтером, а также ручным сбором эксгаустером. Материал фиксирован 95%-ным этиловым спиртом и передан на хранение на кафедру зоологии УлГПУ.

Номенклатура дана по каталогу пауков мира [11]. Семейства расположены в систематическом порядке (op.cit.), роды и виды в пределах семейства – в алфавитном. Все приведенные виды – новые для аранеофауны Ульяновской области.

Данные по распространению видов взяты из работ [1, 12–24] и специально в видовых очерках не цитируются, кроме принципиально важных.

Список видов

I. Семейство Theridiidae

1. *Enoplognatha serratosignata* (L. Koch 1879)

Материал. 1♂, Старокулаткинский р-н, окр. с. Усть-Кулатка, на песчано-каменистом склоне холма с редкой травянистой растительностью, ручной сбор, 19.05.2011, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Транспалеарктический лесостепной вид. В Европе известен из Швейцарии, Германии, Чехии, Словакии, Венгрии и Украины (Луганская обл.); в Азии – из Казахстана. В России приведен из Ростовской, Оренбургской, Красноярской областей, Республики Тува, центральной Якутии, Хабаровского и Приморского краев.

Примечание: впервые приводится для Поволжья.

2. *Lasaeola prona* (Menge, 1868)

Материал. 2♂♂, 2♀♀, Николаевский р-н, 5 км ЮЮЗ с. Прасковьино, урочище Акуловская степь, под камнями на песчаном склоне холма с крупнообломочной каменной породой, ручной сбор, 25.05.2012, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Европейско-древнесредиземноморский неарктический лесостепной вид. В Европе известен из Австрии, Бельгии, Британских островов, Болгарии, Чехии, Дании, Эстонии, Финляндии, Франции, Германии, Греции, Венгрии, Италии, Латвии, Литвы, Польше, Словакии, Швеции, Швейцарии, Нидерландах, Украине. На территории России: Калининградская область, Русская равнина (Ростовская область), Средний Урал (Пермская область), Республика Тува, горы Южной Сибири (до Б. Хехцира).

Примечание: впервые приводится для Среднего Поволжья.

II. Семейство Linyphiidae

3. *Gonatium rubellum* (Blackwall, 1841)

Материал. 1♂, Сурский р-н, 10 км ЮЗ с. Б. Кувай, сифтование хвойно-лиственной подстилки на склоне оврага, 23.08.2012, leg. Е. Кузьмин.

Распространение. Транспалеарктический лесной вид. В Европе известен из Фенноскандии, Великобритании, Франции, Италии, Греции, Венгрии, Австрии, Бельгии, Болгарии, Румынии, Хорватии, Чехии, Дании, Эстонии, Латвии, Литвы, Польши, Белоруссии. На территории России известен из Архангельской и Московской областей, Урала, Западной, Средней и Южной Сибири, Алтая, Республики Тува, Байкальского региона, Приморского края.

Примечание: впервые приводится для Поволжья.

III. Семейство Araneidae

4. *Aculepeira armida* (Audouin 1826)

Материал: 3♀♀, Старокулаткинский р-н, окр. с. Усть-Кулатка, г. Золотая, в травостое ковильно-разнотравной степи на песчано-каменистом склоне, кошением, 20.05.2012, leg. Ю. Алексеенко, Е. Кузьмин; 1♀, Николаевский р-н, 5 км ЮЮЗ с. Прасковьино, урочище Акуловская степь, в травостое злаково-разнотравной степи на песчаном склоне холма, кошением, 23.05.2012, leg. Е. Кузьмин.

Распространение. Палеарктический лесостепной вид. Известен из Южной Европы (от Португалии до Балкан), Украины (Закарпатье, Луганская обл., Крым), Казахстана. В России вид известен из Белгородской, Ростовской, Саратовской, Астраханской и Оренбургской областей, а также из Забайкалья.

Примечание: впервые приводится для Среднего Поволжья.

IV. Семейство Lycosidae

5. *Alopecosa psammophila* Buchar, 2001

Материал. 1♀, Николаевский р-н, 5 км ЮЮЗ с. Прасковьино, урочище Акуловская степь, каменисто-песчаный склон холма с разреженной разнотравно-злаковой степной растительностью, ручной сбор, 25.05.2012, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Восточноевропейский дизъюнктивный степной вид. В Европе известен из Чехии, Словакии, Венгрии [25]. На территории России отмечался только из степей Оренбургской области [19].

Примечание: впервые приводится для Поволжья и европейской части России.

V. Семейство Pisauridae

6. *Pisaura novicia* (L. Koch, 1878)

Материал. 1♂, 1♀, Радищевский р-н, 10 км Ю ст. Рябина, глинистая степь с атрафаксисом и полынью австрийской, кошением, 26.05.2010, leg. Ю. Алексеенко; 1♂, Радищевский р-н, окр. с. Средниково, г. Малая Атмала, каменистая степь с участием качима высокого и копеечника крупноцветкового, кошением, 26.05.2010, leg. Ю. Алексеенко.



Распространение. Средиземноморско-центральноазиатский степной вид. В Европе известен из Италии, Греции, Украины. На территории России отмечен в Белгородской, Ростовской, Волгоградской областях, Краснодарском крае, республиках: Абхазия, Дагестан, Северная Осетия, Карачаево-Черкесия. Также отмечен в Туркменистане, Казахстане, Узбекистане [26].

Примечание: впервые приводится для Среднего Поволжья.

VI. Семейство Agelenidae

7. *Agelena orientalis* C. L. Koch, 1837

Материал. 1♀, Радищевский р-н, 10 км Ю ст. Рябина, глинистая степь с атрафаксисом и пылью австрийской, кошением, 26.06.2010, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Средиземноморско-центральноазиатский степной вид. В Европе известен из Италии, Греции, Македонии, Болгарии, Украины (Крым). В Азии – из Казахстана, Кыргызстана. Записи из южно-европейской части России [27] ошибочны. Крым до настоящего времени считался самой северной точкой распространения этого вида [28].

Примечание: Впервые приводится для России.

VII. Семейство Gnaphosidae

8. *Gnaphosa mongolica* Simon, 1895

Материал. 4♀♀, Николаевский р-н, 5 км ЮЮЗ с. Прасковьино, урочище Акуловская степь, песчаный склон холма с крупнообломочной каменной породой, ручной сбор, 23.05.2012, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Древнесредиземноморско-восточнопалеарктический степной вид. В Европе известен из степей Венгрии, Румынии, Украины (Херсонская, Днепропетровская, Донецкая, Луганская области), в Азии – из Казахстана и Кыргызстана. На территории России обнаружен в Ростовской области, Ставропольском, Приморском краях, республиках: Тува, Бурятия, Калмыкия, Северная Осетия.

Примечание: впервые приводится для Поволжья.

9. *Zelotes potanini* Schenkel, 1963

Материал. 1♀, Николаевский р-н, 5 км ЮЮЗ с. Прасковьино, урочище Акуловская степь, песчаный склон холма с крупнообломочной каменной породой, ручной сбор, 25.05.2012, leg. Ю. Алексеенко.

Распространение. Сибиро-маньчжурский степной вид. Известен из Восточного Казахстана, на территории России встречается в республиках: Башкортостан, Тува, Якутия.

Примечание: впервые приводится для Поволжья и европейской части России.

VIII. Семейство Thomisidae

10. *Heriaeus melloteei* Simon, 1886

Материал. 1♂, Новоспасский р-н, окр. с. Васильевка, ручной сбор эксгаустером, каменная осыпь с куртинами злаков и ковыля, 13.05.2012, leg. Е. Кузьмин.

Распространение. Сибиро-маньчжурский степной вид. На территории России обнаружен в Оренбургской, Пермской, Челябинской областях, Республике Башкирия и Якутии.

Примечание: впервые приводится для Поволжья.

11. *Xysticus marmoratus* Thorell, 1875

Материал. 1♀, Новоспасский р-н, окр. с. Васильевка, ручной сбор эксгаустером, каменная осыпь с куртинами злаков и ковыля, 19.05.2012, leg. Е. Кузьмин.

Распространение. Западно-скифский степной вид. В Европе известен из Болгарии, Венгрии, Словакии, Украины, на территории России отмечен в Саратовской, Волгоградской, Ростовской областях.

Примечание: впервые приводится для Среднего Поволжья.

Таким образом, на настоящий момент в Ульяновской области насчитывается 362 вида пауков. Это число, впрочем, не является окончательным и, предположительно, составляет лишь около 70–75% от возможного числа видов. Особо перспективными для дальнейших аранеологических исследований представляются степные и лесостепные сообщества, до настоящего времени слабо обследованные.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность С. Л. Есюнину (Пермский государственный университет) и А. В. Танасевичу (Центр по проблемам экологии и продуктивности лесов РАН, Москва) за проверку точности определений ряда видов и ценные консультации, В. В. Золотухину (Ульяновский государственный педагогический университет им. И. Н. Ульянова) за курирование работы и помощь с организацией экспедиций, Е. А. Кузьмину за помощь в сборе материала и определении ряда видов.

Данное исследование является частью программы кафедры зоологии УлГПУ по изучению биоразнообразия Ульяновской области.

Список литературы

1. Краснобаев Ю. П. Каталог пауков (Aranei) Среднего Поволжья / Жигулев. гос. природ. запов. им. И. И. Спрыгина. Самара, 2004. 213 с.
2. Кузьмин Е. А. Новые для Ульяновской области виды пауков (Arachnida: Aranei) // Природа Симбирского Поволжья. 2009. Вып. 10. С. 179–183.



3. *Илюхин В. В.* К познанию фауны пауков (Arachnida, Aranei) Ульяновской области // Тр. Рус. энтомол. о-ва. 2010. Т. 80, вып. 2. С. 3–10.
4. *Мельничнова Э. Ф., Беспятых А. В.* Арахнофауна Республики Татарстан по результатам исследований 2004–2008 гг. Разработка и создание сайта «Фауна пауков Республики Татарстан» // Учен. зап. Казан. гос. ун-та. Естеств. науки. 2009. Т. 151, кн. 2. С. 162–172.
5. *Алексеевко Ю. Г.* Динамика численности и видовое разнообразие наземной аранеофауны кальцефитных биотопов окрестностей с. Арское // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XIV межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае» / под ред. Ю. К. Володиной, О. В. Бородиной, Д. А. Кореповой, А. В. Масленникова, Д. В. Федорова и др. / Корпорация технологий продвижения. Ульяновск, 2012. С. 103–107.
6. *Алексеевко Ю. Г., Кузьмин Е. А.* Заметки по аранеофауне Ульяновской области (Arachnida: Aranei). Новые фаунистические находки // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае» / под ред. Ю. К. Володиной, О. В. Бородиной, Д. А. Кореповой, А. В. Масленникова, Д. В. Федорова / Корпорация технологий продвижения. Ульяновск, 2010. С. 99–103.
7. *Алексеевко Ю. Г., Кузьмин Е. А.* Новые виды пауков (Arachnida: Aranei) для Ульяновской области // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае» / под ред. Ю. К. Володиной, О. В. Бородиной, Д. А. Кореповой, А. В. Масленникова, Д. В. Федорова и др. / Корпорация технологий продвижения. Ульяновск, 2012. С. 112–116.
8. *Кузьмин Е. А., Алексеевко Ю. Г.* Добавления к списку пауков (Arachnida: Aranei) Ульяновской области // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае» / под ред. Ю. К. Володиной, О. В. Бородиной, Д. А. Кореповой, А. В. Масленникова и др. / Корпорация технологий продвижения. Ульяновск, 2011. С. 169–178.
9. *Кузьмин Е. А., Алексеевко Ю. Г.* Список видов пауков (Arachnida: Aranei) биостанции УлГПУ (Старомайский район) // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае» / под ред. Ю. К. Володиной, О. В. Бородиной, Д. А. Кореповой, А. В. Масленникова, Д. В. Федорова и др. / Корпорация технологий продвижения. Ульяновск, 2012. С. 130–136.
10. *Танасевич А. В., Алексеевко Ю. Г.* К фауне пауков семейства Linyphiidae (Aranei) меловых степей Русской равнины // Кавказ. энтомол. бюл. 2012. Т. 8, № 2. С. 193–198.
11. *Platnick N. I.* The world spider catalog, version 13.5. American Museum of Natural History. 2013. URL: <http://research.amnh.org/iz/spiders/catalog> (дата обращения: 23.04.2013).
12. *Харитонов Д. Е.* Каталог русских пауков. Л. : Изд-во АН СССР, 1932. 206 с.
13. *Харитонов Д. Е.* Дополнение к каталогу русских пауков // Учен. зап. Перм. ун-та. 1936. Т. 2, № 1. С. 167–225.
14. *Marusik Yu. M., Ovtsharenko V. I., Platnick N. I., Song D. X.* A review of the North Asian ground spiders of the genus *Gnaphosa* (Araneae, Gnaphosidae) // Bull. Amer. Mus. Natur. Hist. 1992. № 212. С. 1–88.
15. *Esyunin S. L., Efimik V. E.* Catalogue of the spiders (Arachnida, Aranei) of the Urals. М. : KMK Sci. Press Ltd., 1996. 229 p.
16. *Михайлов К. Г.* Каталог пауков (Arachnida, Aranei) территорий бывшего Советского Союза / Зоол. музей МГУ. М., 1997. 416 с.
17. *Logunov D. V., Koponen S.* Spiders of Tuva, South Siberia. Magadan : IBPN FEB RAS, 2000. 252 p.
18. *Marusik Yu. M., Buchar J.* A survey of East Palaearctic Lycosidae (Aranei). 3. On the wolf spiders collected in Mongolia by Z. Kaszab in 1966–1968 // Arthropoda Selecta. 2004. Vol. 12 (for 2003), № 2. С. 149–158.
19. *Esyunin S. L., Tuneva T. K., Farzaliyeva G. Sh.* Remarks on the Ural spider fauna (Arachnida: Aranei). 12. Spiders of the steppe zone of Orenburg Region // Arthropoda Selecta. 2007. Vol. 16, № 1. С. 43–63.
20. *Ковблюк Н. М., Кукушкин О. В., Гнелица В. А., Надольный А. А.* Краткий атлас пауков (Arachnida, Aranei) Карадагского природного заповедника. Симферополь : Н. Оріанда, 2008. 120 с.
21. *Олигер Т. И.* Пауки Юго-Восточного Приладожья // Тр. С.-Петерб. о-ва естествоисп. СПб. : Изд-во СПбГУ, 2010. Сер. 4. Т. 89. 340 с.
22. *Kovblyuk M. M., Marusik Yu. M., Ponomarev A. V., Gnelitsa V. A., Nadolny A. A.* Spiders (Arachnida: Aranei) of Abkhazia // Arthropoda Selecta. 2011. Vol. 20, № 1. С. 21–56.
23. *Абдурахимов Г. М., Пономарев А. В., Алиева С. В.* Пауки (Arachnida: Aranei) Республики Дагестан : видовой состав, распространение. Махачкала : ДГПУ, 2012. 220 с.
24. *Полчанинова Н. Ю., Прокопенко Е. В.* Каталог пауков Левобережной Украины. М. : KMK Scientific Press Ltd., 2013. 268 с.
25. *Buchar J.* Two new species of the genus *Alopecosa* (Araneae: Lycosidae) from south-eastern Europe // Acta Universitatis Carolinae Biologica. 2001. Vol. 45. P. 257–266.
26. *Nadolny A. A., Ponomarev A. V., Kovblyuk M. M., Dvadenko K. V.* New data on *Pisaura novicia* (Aranei: Pisauridae) from eastern Europe // Arthropoda Selecta. 2012. Vol. 21 (for 2012). № 3. P. 255–267.
27. *Helsdingen P. J. van.* Araneae // Fauna Europaea Database (Version 2010.1). URL: www.european-arachnology.org (дата обращения: 21.04.2013).
28. *Kovblyuk M. M., Kastrygina Z. A.* On two closely related funnel-web spider species, *Agelena orientalis* C.L. Koch, 1837, and *A. labyrinthica* (Clerck, 1757) (Aranei: Agelenidae) // Arthropoda Selecta. 2011. Vol. 20, № 4. С. 273–282.



УДК 616.934: 578.233: 53.086

ОЦЕНКА ФАГОЛИЗАБЕЛЬНОСТИ ШТАММОВ ХОЛЕРНЫХ ВИБРИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Д. В. Уткин, П. С. Ерохин, Н. А. Осина, Н. П. Коннов

Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов
E-mail: rusrapi@microbe.ru



В статье представлены экспериментальные данные о применении атомно-силовой микроскопии для определения чувствительности клеток бактерий к специфическим бактериофагам на примере штаммов холерных вибрионов и диагностических холерных фагов. Установлено, что лизис клеток бактерий специфическими фагами происходит в первые 60 мин взаимодействия. Показано, что атомно-силовая микроскопия может быть использована в качестве высокотехнологического инструмента определения фаголизабельности бактерий при внутривидовом типировании штаммов холерных вибрионов.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, холера, бактериофаг, диагностика.

Assessment of Phage Lysis of Cholera Vibrios Strains Using Atomic Force Microscopy

D. V. Utkin, P. S. Erokhin, N. A. Osina, N. P. Konnov

The article presents experimental data on the use of atomic force microscopy to determine the sensitivity of bacterial cells to specific bacteriophages, for example, cholera vibrio strains and diagnostic cholera phages. We have determined that lysis of bacterial cells by specific phages occurs during the first 60 minutes of their interaction. It was shown that atomic force microscopy can be used as a high-tech tool for assessment of phage lysis of bacteria for intraspecific typing of cholera vibrios strains.

Key words: atomic force microscopy, cholera, bacteriophage, diagnostic.

В настоящее время атомно-силовая микроскопия (АСМ) используется при разработке новых методических приемов в лабораторной диагностике инфекционных болезней. Одним из практических приложений методов АСМ является определение чувствительности бактерий к литическим фагам путем визуализации процесса лизиса на клеточном уровне. Рядом авторов на модели микроорганизмов I–IV групп патогенности показана возможность использования АСМ для изучения процесса взаимодействия бактериофагов с бактериальной клеткой [1–10].

Лабораторная диагностика холеры предусматривает определение чувствительности выделенной культуры к диагностическим бактериофагам [7]. Чувствительность возбудителя холеры к фагам наряду с другими тестами дифференцирует холерные вибрионы на два биовара: классический и эльтор. Штаммы классического и эльтор биоваров имеют фенотипические и генетические отличия.

Для постановки пробы с бактериофагом используют метод агаровых слоев по Грациа. При этом учет результатов проводят через 3–4 ч и 18–20 ч. В то же время согласно литературным данным, полный цикл внутриклеточного развития вирулентных фагов составляет 35–60 мин [4]. Для сокращения сроков проведения анализа нами изучена потенциальная возможность применения атомно-силовой микроскопии для определения фаголизабельности штаммов холерных вибрионов *Vibrio cholerae*.

Целью данной работы стало изучение взаимодействия холерных бактериофагов со штаммами *V. cholerae* методом атомно-силовой микроскопии.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования использовали штаммы *V. cholerae* 33 Дакка классического биовара, В-32 биовара эльтор O1 серогруппы и Р-9741 неO1 (O32) серогруппы, полученные из Государственной коллекции патогенных бактерий ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб», бактериофаги диагностические холерные классический и эльтор производства ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб» (рег. уд. № ФСР 2007/01532).

Штаммы бактерий культивировали в жидкой питательной среде (бульоне Хоттингера pH 7,6) при температуре 37 °C в течение 3 ч.

Клетки бактерий на разных стадиях взаимодействия с фагами фиксировали в 2,5%-ном растворе глутарового альдегида в течение 2 ч при температуре 4 °C в соответствии с методическими рекомендациями «Организация работы при исследовании чистых культур микроорганизмов I–II групп патогенности (возбудителей чумы, холеры, туляремии, бруцеллеза) методами атомно-силовой и электронной микроскопии» (утверждены директором ФКУЗ РосНИПЧИ «Микроб» 18.03.2011 г.).

Визуализацию взаимодействия фагов с клетками осуществляли с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO (НТ-МДТ, Россия) прерывисто-контактным методом с использованием кремниевых зондов серии NSG01 (НТ-МДТ, Россия) с радиусом кривизны 10 нм, жесткостью 5,1 Н/м, резонансной частотой 150 кГц. Анализ изображений проводили с использованием программы Image Analysis (НТ-МДТ, Россия).



Результаты и их обсуждение

Отбор штаммов *V. cholerae* осуществляли по результатам тестирования методом двухслойных агаровых пластин с использованием холерных диагностических бактериофагов классического и эльтор. В работе использовали штаммы со стабильной чувствительностью к указанным фагам в диагностическом рабочем титре не ниже 1×10^{-2} . В качестве отрицательного контроля использовали штамм неО1 серогруппы, не лизирующийся диагностическими фагами классическим и эльтор.

Для изучения взаимодействия диагностических бактериофагов со штаммами *V. cholerae* 3–4-часовую бульонную культуру бактерий вносили в количестве 100 мкл в четыре микропробирки объемом 1,5 мл «Эппендорф». Затем в каждую пробирку добавляли по 10 мкл препарата бактериофага в рабочем разведении 1×10^{-2} и инкубировали при температуре 37 °С в течение 10, 30, 60, 90 мин (пробирки № 1–4 соответственно). Каждый штамм бактерий изучали в двух повторах – с бактериофагом холерным классическим и бактериофагом холерным эльтор. В качестве контрольного образца использовали взвесь микроорганизмов в отсутствие бактериофагов. После инкубации с бактериофагом пробы

фиксируют раствором глутарового альдегида. Затем пробы центрифугировали со скоростью 6000 об/мин в течение 20 мин для осаждения клеток, удаления несвязавшихся бактериофагов и фиксатора, присутствие которого приводит к залипанию иглы зондового датчика при сканировании методом АСМ. Осадок суспендировали в дистиллированной воде. Процедуру центрифугирования и отмывки препаратов дистиллированной водой повторяли дважды. Полученную суспензию объемом 4 мкл наносили на покровное стекло размером 18 × 18 мм и давали высохнуть на воздухе.

Сканирование образцов осуществляли полуконтактным методом и методом рассогласования при начальной резонансной частоте 190 кГц, разрешении 256 × 256 точек, размере скана 50 × 50 мкм, 25 × 25 мкм, 14 × 14 мкм.

В результате установлено, что при инкубации штамма *V. cholerae* 33 Дакка классического биовара с бактериофагом холерным классическим в течение 10 мин наблюдается адсорбция фаговых частиц на поверхности клеток бактерий (рис. 1, а). Через 30 мин инкубации происходят заметные морфологические изменения клеточной стенки, связанные с максимальной адсорбцией фаговых частиц на поверхности клеток и началом выхода фагов наружу (см. рис. 1, б).

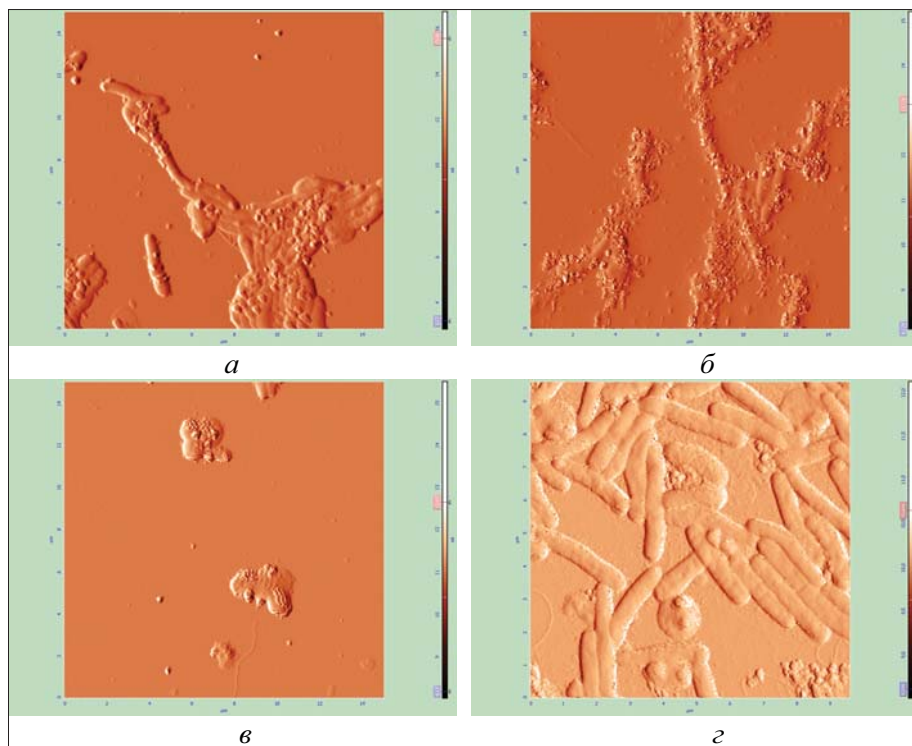


Рис. 1. *V. cholerae* 33 Дакка (классический биовар) при инкубации с бактериофагом холерным классическим в течение: а – 10 мин; б – 30 мин; в – 60 мин; г – в отсутствие бактериофага. Полуконтактный метод рассогласования АСМ. Ув. 3200 × (а–в), 4700 × (г)



Через 60 мин фагового лизиса наблюдали разрушенные клетки бактерий (см. рис. 1, в). Через 90 мин инкубации клетки не обнаруживали. В то же время при инкубации холерных вибрионов классического биовара с бактериофагом холерным эльтор морфологических изменений клеток не обнаруживали. Клетки бактерий даже через 90 мин инкубации с бактериофагом сохраняли мор-

фологию на уровне клеток, культивированных в отсутствие бактериофагов (см.рис. 1, г).

Аналогичные результаты получены при изучении взаимодействия бактериофагов холерных эльтор со штаммом *V. cholerae* эльтор биовара. Клетки бактерий лизировались гомологичным бактериофагом и не взаимодействовали с бактериофагом классическим (рис. 2).

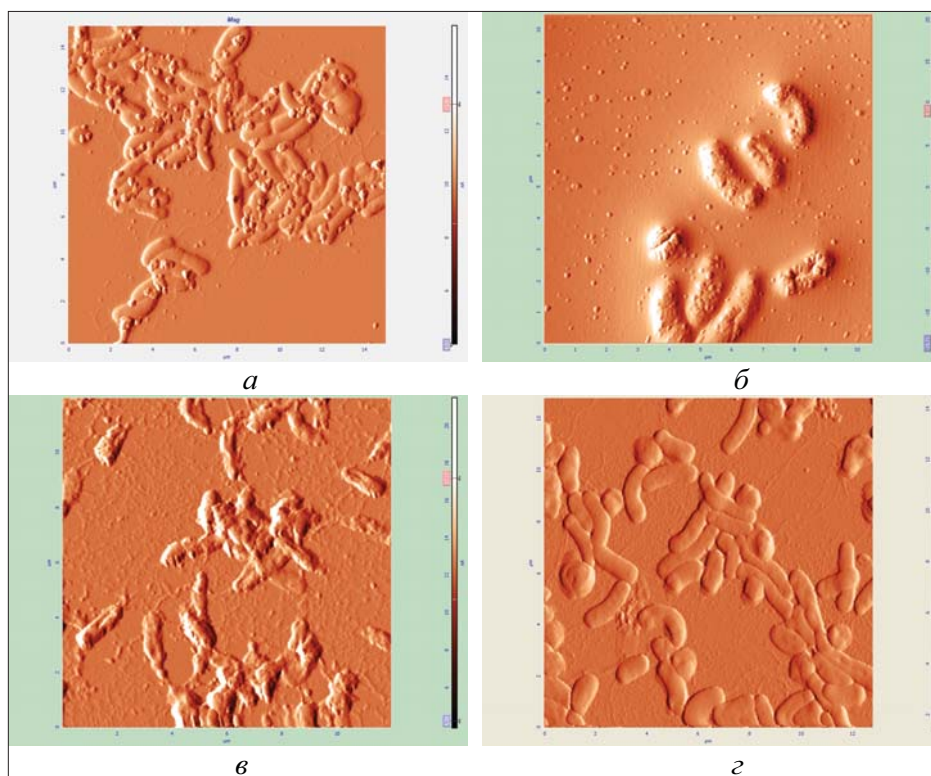


Рис. 2. *V. cholerae* В-23 (биовар эльтор) при инкубации с бактериофагом холерным эльтор в течение: а – 10 мин; б – 30 мин; в – 60 мин; г – в отсутствии бактериофага. Полуcontactный метод рассогласования АСМ. Ув. 3100[×] (а), 4300[×] (б), 3800[×] (в), 3600[×] (г)

Штамм *V. cholerae* P-9741 неО1 серогруппы не лизировался ни одним из исследуемых бактериофагов (данные не представлены).

Таким образом, методы атомно-силовой микроскопии позволяют на уровне отдельных клеток регистрировать начальные стадии лизиса бактерий специфическими бактериофагами в более короткие сроки, чем традиционные бактериологические методы, время которых лимитировано ростом бактерий в количестве необходимом для визуального учета результата (до 18–24 ч). Это позволяет сократить время фагодиагностики выделенных культур холерного вибриона.

Список литературы

1. Григорьев А. А., Бондарев В. П., Лорисевич И. В., Дармов И. В., Миронин А. В., Золотарев А. Г., По-

горельский И. П., Янов Д. С. Умеренный легионеллезный бактериофаг : обнаружение и свойства // Проблемы особо опасных инфекций. 2007. Вып. 94. С. 46–49.

2. Григорьев А. А., Борисевич И. В., Дармов И. В., Бондарев В. П., Кузнецов С. Л., Миронин А. В., Погорельский И. П., Летаров А. В., Куликов Е. Е., Маныкин А. А. Выделение и свойства туляреминого бактериофага ГАЛ // Проблемы особо опасных инфекций. 2008. Вып. 98. С. 33–36.

3. Золотухин С.Н. Электронно-микроскопическое изучение бактериофагов энтеробактерий *Morganella morganii* // Вестн. Рос. академии сельскохоз. наук. 2005. № 6. С. 77–78.

4. Игнатов С. Г. Разработка и применение современных методов изучения и идентификации микроорганизмов с использованием бионанотехнологических подходов : дис. ... д-ра биол. наук. Оболенск, 2010. 229 с.



5. Краевский С. В. Атомно-силовая микроскопия аффинных взаимодействий в микробиологии : дис. ... канд. биол. наук. Оболенск, 2011. 107 с.
6. Кутырев В. В., Коннов Н. П., Волков Ю. П. Возбудитель чумы : ультраструктура и локализация в переносчике. М. : Медицина, 2007. 224 с.
7. Лабораторная диагностика опасных инфекционных болезней : практ. руководство / под ред. Г. Г. Онищенко. М. : Медицина, Шико, 2009. 472 с.
8. Campanacci V., Veessler D., Lichière J., Blangy S., Sciarra G., Moineau S., van Sinderen D., Bron P., Cambillau C. Solution and electron microscopy characterization of lactococcal phage baseplates expressed in *Escherichia coli* // J. Struct. Biol. 2010. Vol. 172(1). P. 75–84.
9. Dubrovin E. V., Voloshin A. G., Kraevsky S. V., Ignatyuk T. E., Abramchuk S. S., Yaminsky I. V., Ignatov S. G. Atomic force microscopy investigation of phage infection of bacteria // Langmuir. 2008. Vol. 24(22). P. 13068–13074.
10. Zago M., Scaltriti E., Fornasari M.E., Rivetti C., Grolli S., Giraffa G., Ramoni R. Epifluorescence and atomic force microscopy: Two innovative applications for studying phage-host interactions in *Lactobacillus helveticus* // J. Microbiol. Methods. 2012. Vol. 88 (1). P. 41–46.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 574.587 (470.44)

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ПОТОКОВ ВЕЩЕСТВА И ЭНЕРГИИ, ФОРМИРУЕМЫХ ПРИ ВЫЛЕТЕ ИМАГО ГЕТЕРОТОПНЫХ НАСЕКОМЫХ ЧЕРЕЗ ГРАНИЦУ «ВОДА – ВОЗДУХ» ПОЙМЕННЫХ ОЗЁР р. ВОЛГА

И. В. Демина, М. В. Ермохин, Н. В. Полуконова*

Саратовский государственный университет

E-mail: marka26@yandex.ru

*Саратовский государственный медицинский университет

E-mail: ecoton@rambler.ru

Годовой поток вещества через границу «вода – воздух» оз. Холодное составляет 0.35 г/м^2 , поток энергии – 1.87 ккал/м^2 , вынос биогенных элементов : по углероду – 0.18 г/м^2 в год, по азоту – 0.04 г/м^2 , по фосфору – 0.004 г/м^2 . Основу этих потоков составляют крупные виды хирономид, хабориды, подёнки, а также хирономиды среднего размера, но с несколькими генерациями в течение года и высокой численностью в бентосных сообществах. Близкие по биотопическим особенностям и видовому составу гетеротопных насекомых пойменные озёра р. Волга характеризуются сходным уровнем обменных процессов, возникающих при вылете имаго из водных в смежные наземные экосистемы.

Ключевые слова: гетеротопные насекомые, пойменные озёра, поток вещества, потоки энергии, биогенные элементы, хирономиды.

Structure and Dynamics of Matter and Energy Flows by Heterotopic Insects Imago Emergence Across the «Water – Air» Surface of Lakes in Volga River Floodplain

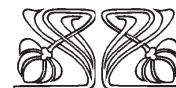
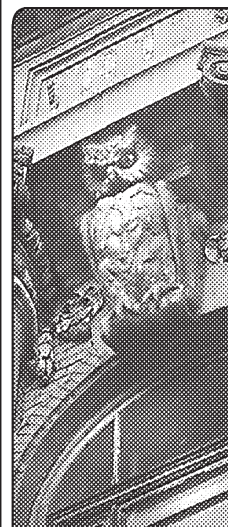
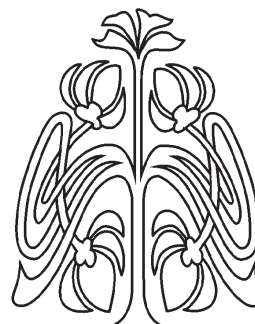
I. V. Demina, M. V. Ermochin, N. V. Polukonova

The flow of matter across the border «water – air» of Cholodnoe Lake in 2008 was 0.35 g/m^2 (dry weight), the energy flow – 1.87 kkal/m^2 , the biogenic elements flow : carbon – 0.18 g/m^2 , nitrogen – 0.04 , phosphorus – 0.004 . The basis of this flows are large species of chironomids, mayflies, chaoborids and medium-sized chironomids, but with several generations in the year and high numbers in benthic communities. For similar in biotopic characteristics and species composition floodplain lakes is typical similar level of exchange processes, which occurs with heterotopic insects emergence.

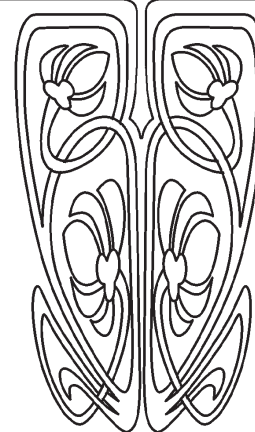
Key words: heterotopic insects, floodplain lakes, flow of matter, flow of energy, biogenic elements, chironomids.

Введение

Стабильность водных экосистем в процессе функционирования обеспечивается динамическим взаимодействием потоков вещества и энергии, формирующихся как в пределах каждой экосистемы, так и между ними [1]. Изучение процессов динамического взаимодействия таких потоков актуально в связи с возрастающим интересом к познанию самоочищения водоёмов. Уникальным объектом для исследований внутри- и межэкосистемного обмена веществом и энергией служат гетеротопные насекомые, личинки которых преобладают в составе сообществ макрозообентоса большинства водоёмов



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





умеренной зоны [2–4]. В водной экосистеме эти насекомые на стадии личинки утилизируют органическое вещество, а в период массового вылета имаго переносят накопленное вещество и энергию из водных экосистем в наземные. Значительная часть этих потоков проходит через границу «вода – воздух» [5–7].

Большинство работ, посвященных вылету гетеротопных насекомых, затрагивает в основном вопросы фенологии и видового состава имаго, а также влияние различных факторов среды на сроки метаморфоза и его количественные характеристики [8–13]. В европейской части России исследований роли гетеротопных насекомых в межэкосистемных потоках вещества и энергии крайне мало, причём они выполнены на временных водоёмах [14], болотных экосистемах [15] и водохранилищах [16]. Пойменные озёра – наиболее широко распространённый тип водоёмов в долине р. Волга – до настоящего времени в данном аспекте практически не исследованы.

Цель данной работы – оценить потоки вещества, энергии и основных биогенных элементов между водными и наземными экосистемами, формируемые при вылете имаго гетеротопных насекомых через границу «вода – воздух».

Материалы и методы

Исследования проводились на пойменных водоёмах левобережной части долины р. Волга в окр. г. Энгельса (Саратовская обл.) – на озёрах Холодное, Ленивое и Садок. Сборы имаго гетеротопных насекомых проводили в 2008 г. на оз. Холодное, в 2009 г. – на озёрах Холодное, Ленивое и Садок.

Оз. Холодное (51°28'42" с.ш., 46°03'54" в.д.) – небольшая старица овальной формы (площадь – 1.8 га; ложе корытообразной формы; средняя глубина 1.2–1.5 м; грунты – черный ил с растительными остатками, в прибрежной зоне с примесью грубого детрита). Данный водоём освобождается от ледового покрова в середине апреля, ледовый покров устанавливается во второй декаде ноября. Озеро имеет родниковое питание, температура в придонном слое не выше 23 °С, на поверхности достигает 28 °С (июль 2008 г., глубина 1.5 м).

Оз. Садок (51°28'33" с.ш., 46°04'11" в.д.) – небольшая старица округлой формы (площадь поверхности – 0.5 га с ложем чашеобразной формы, глубина до 1.0–1.2 м; грунты – черные илы с растительными остатками; характерно сильное зарастание высшей водной растительностью). Время освобождения водоёма ото льда – первая декада апреля, время установления ледяного покрова – вторая декада ноября. Зимой водоём промерзает до дна. Максимальная температура в придонном слое в летний период – 27 °С (глубина 1 м, июль 2008 г.).

Оз. Ленивое (51°28'41" с.ш., 46°04'01" в.д.) – небольшая старица овальной формы (площадь – 0.8 га, глубина – до 1.2 м; грунты – черные илы с растительными остатками и грубодетритные илы). Время освобождения водоёма ото льда – первая декада апреля, время установления ледяного покрова – вторая декада ноября. В зимний период водоём промерзает до дна. Максимальная температура в придонном слое в летний период – 25 °С (глубина 1.3 м, июль 2008 г.). Летом акватория озёр Садок и Ленивое зарастает макрофитами, что делает невозможным установку имагоуловителей и дальнейший учет вылета насекомых.

Количественный учёт вылета имаго гетеротопных насекомых проводили имагоуловителями, изготовленными по принципам, описанным в работе Д. Розенберга с соавт. [17]. Для сборов был использован модифицированный имагоуловитель погруженного типа оригинальной конструкции [18]. Имагоуловители устанавливали на озёрах после полного освобождения их ото льда (вторая декада апреля) и убирали после полного прекращения вылета имаго (в течение трех недель в имагоуловители не было поймано ни одного насекомого).

На оз. Холодное было установлено 6 имагоуловителей на 2 трансектах (332 пробы имаго), на оз. Ленивое – 6 имагоуловителей на 2 трансектах (48 проб), на оз. Садок – 3 имагоуловителя (32 пробы) (рис. 1). Периодичность сбора насекомых из имагоуловителей зависела от интенсивности их вылета: при слабом вылете – 1 раз в неделю, при интенсивном вылете массовых видов – ежедневно. Имаго фиксировали в 70%-ном спирте (рис. 1).

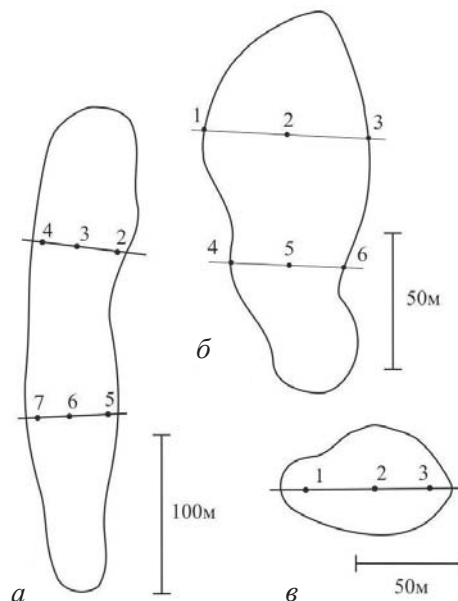


Рис. 1. Схема исследованных озёр с расположением станций отбора проб имаго: а – Холодное; б – Ленивое; в – Садок



Морфологические препараты имаго хирономид изготавливали по методике А. А. Черновского [19] и А. И. Шиловой [20]. Для уточнения видовых диагнозов хирономид использовали воспитание преимагинальных стадий развития до имаго [20]. Видовую идентификацию имаго различных групп гетеротопных насекомых проводили по следующим руководствам: хирономид [21–24], хаоборид [25], подёнок [26], ручейников [27], сетчатокрылых [28].

Длину тела имаго гетеротопных насекомых измеряли при помощи окуляр-микрометра бинокля, с точностью до 0.1 мм. Для определения индивидуального веса образцы высушивали в сушильном шкафу при 90 °С, затем их взвешивали на электронных весах с точностью до 0.01 мг до достижения постоянного веса. Средние размерно-весовые характеристики самцов и самок сравнивали по критерию Саттерзвайта (t).

Различия количественных характеристик потока вещества по неделям оценивали по критерию Манна–Уитни (U). Непараметрический критерий использовали, поскольку выборочное распределение имело отклонение от нормального (критерий Колмогорова – Смирнова), а дисперсии были не равны (F -критерий Фишера). Раз-

личия по статистическим критериям признавали значимыми при уровне значимости $P \leq 0.05$. Статистическая обработка данных выполнена с использованием пакетов программ AtteStat 12.5 [29], PAST 2.17 [30], Statistica 6.

Калорийность имаго гетеротопных насекомых рассчитывали, используя данные из различных источников: для хирономид – 5.3 ккал/г сухого веса [31, 32], подёнок – 5.5 [31, 33], ручейников – 5.8 [34], хаоборид – 5.0 [35]. Процентное содержание биогенных элементов принимали равным: углерода – 50% от сухого веса, азота – 10%, фосфора – 1% [15, 16].

Результаты и их обсуждение

Сравнительный анализ размерно-весовых характеристик имаго гетеротопных насекомых. Для корректного расчета потоков вещества и энергии необходимо выявить и количественно охарактеризовать виды, обладающие половым диморфизмом по размерно-весовым характеристикам. Установлены размерно-весовые характеристики имаго 14 видов гетеротопных насекомых (табл. 1), для двух массовых видов (*Ch. flavicans*, *E. albipennis*) выявлены сезонные вариации этих показателей.

Таблица 1

Размерно-весовые характеристики имаго гетеротопных насекомых пойменных озёр
(в числителе – среднее значение $\pm SD$, в знаменателе – min – max)

Виды	Год	L, мм		W, мг	
		самцы	самки	самцы	самки
Отряд Diptera					
<i>Chaoborus flavicans</i>	2008	5.1 ± 0.3 4.3 – 5.8	4.3 ± 0.4 3.4 – 5.0	0.22 ± 0.05 0.17 – 0.33	0.34 ± 0.05 0.29 – 0.42
	2009	6.0 ± 0.1 5.9 – 6.1	5.4 ± 0.2 5.2 – 5.6	0.34 ± 0.04 0.30 – 0.42	0.43 ± 0.02 0.41 – 0.45
<i>Endochironomus albipennis</i>	2008	5.5 ± 0.4 4.3 – 6.5	4.7 ± 0.4 3.5 – 5.3	0.38 ± 0.05 0.20 – 0.51	0.58 ± 0.07 0.39 – 0.76
	2009	6.6 ± 0.3 6.2 – 6.9	5.5 ± 0.4 5.1 – 5.9	0.48 ± 0.03 0.40 – 0.52	0.82 ± 0.08 0.58 – 0.99
<i>Ablabesmyia phatta</i>	2008	4.9 ± 0.4 3.7 – 5.5	–	0.33 ± 0.03 0.16 – 0.49	–
<i>A. monilis</i>	2009	3.6 ± 0.1 3.4 – 3.6	–	0.13 ± 0.01 0.12 – 0.15	–
<i>Schineriella schineri</i>	2009	2.9 ± 0.1 2.7 – 3.1	–	0.12 ± 0.03 0.07 – 0.16	–
<i>Dicrotendipes lobiger</i>	2008	5.4 ± 0.3 5.0 – 5.7	–	0.11 ± 0.02 0.08 – 0.14	–
<i>Camptochironomus tentans</i>	2008	9.1 ± 0.5 8.6 – 9.8	–	0.97 ± 0.15 0.70 – 1.22	–
	2008 (пой)	9.3 ± 0.3 8.7 – 9.6	–	1.40 ± 0.25 1.10 – 1.90	–
	2009	9.5 ± 0.3 8.6 – 9.9	–	1.10 ± 0.15 0.90 – 1.45	–
<i>C. pallidivatus</i>	2008	6.9 ± 0.6 6.0 – 7.8	–	0.54 ± 0.06 0.44 – 0.63	–
	2008 (пой)	7.6 ± 0.3 7.3 – 8.0	–	0.77 ± 0.11 0.64 – 0.88	–



Окончание табл. 1

Виды	Год	L, мм		W, мг	
		самцы	самки	самцы	самки
Отряд Diptera					
<i>Chironomus luridus</i>	2009	5.9 ± 0.1 5.7 – 6.0	–	0.19 ± 0.01 0.16 – 0.22	–
<i>Cricotopus sylvestris</i>	2009	3.7 ± 0.1 3.5 – 4.0	–	0.07 ± 0.02 0.05 – 0.09	–
<i>Psectrocladius sordidellus</i>	2009	4.2 ± 0.1 3.7 – 4.3	–	0.07 ± 0.02 0.05 – 0.09	–
<i>Tanytarsus nemorosus</i>	2009	3.2 ± 0.1 2.9 – 3.3	–	0.05 ± 0.01 0.03 – 0.07	–
Отряд Trichoptera					
<i>Leptocerus tineiformis</i>	2008	5.9 ± 0.3 5.6 – 6.3	5.8 ± 0.2 5.5 – 6.0	0.55 ± 0.20 0.36 – 0.76	0.84 ± 0.10 0.75 – 1.00
Отряд Ephemeroptera					
<i>Caenis robusta</i>	2008	4.6 ± 0.2 4.4 – 4.9	4.5 ± 0.1 4.3 – 4.6	0.35 ± 0.11 0.19 – 0.46	0.62 ± 0.20 1.42 – 0.83

Ch. flavicans. Имаго хаборид с наибольшей длиной ($\sigma\sigma$: $t = 26.11$, $P < 0.001$; $\omega\omega$: $t = 15.12$, $P = 0.04$) и весом тела ($\sigma\sigma$: $t = 3.40$, $P = 0.02$; $\omega\omega$: $t = 3.11$, $P = 0.04$) представлены в весенней генерации. В летней генерации крупные самцы хаборид с наибольшим весом тела вылетают в начале генерации, в остальное время средняя длина их тела относительно постоянна; длина

тела и вес самок варьируют незначительно (рис. 2). Самцы характеризуются большей длиной тела (2008 г. : $t = 16.74$, $P < 0.001$; 2009 г. : $t = 12.13$, $P < 0.001$) и меньшим весом (2008 г. : $t = 14.70$, $P < 0.001$; 2009 г. : $t = 5.17$, $P < 0.001$), чем самки, как в целом за весь сезон, так и в каждом интервале вылета (критерий Саттерзвайта, $P < 0.05$).

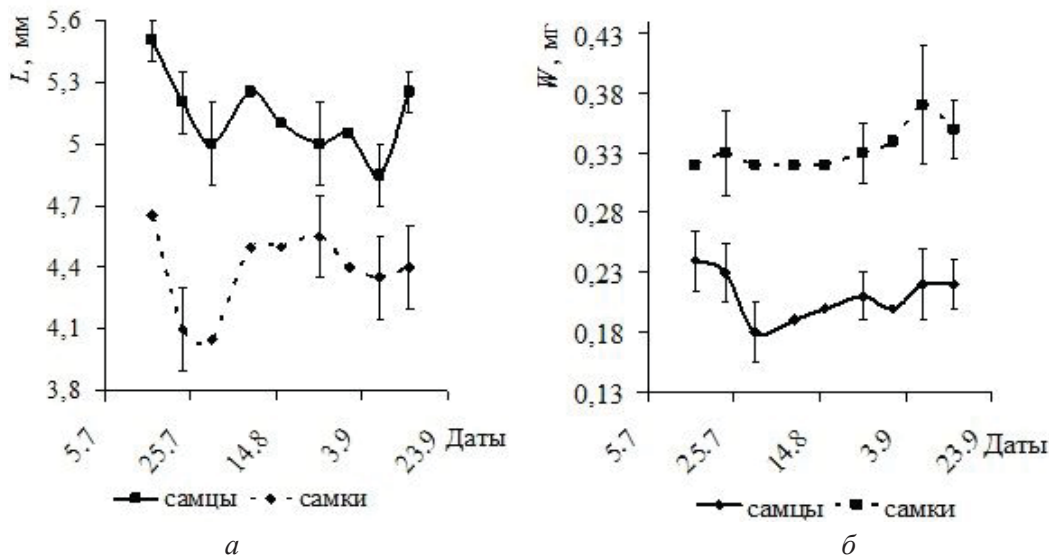


Рис. 2. Динамика длины (а) ($L \pm SD$) и сухого веса (б) ($W \pm SD$) тела имаго летней генерации *Chaoborus flavicans*

E. albipennis. При анализе сезонной динамики длины тела самцов и самок *E. albipennis* выявлено, что для весенней генерации характерны несколько большая длина ($\sigma\sigma$: $t = 6.22$, $P < 0.001$; $\omega\omega$: $t = 2.21$, $P = 0.04$) и вес ($\sigma\sigma$: $t = 3.11$, $P = 0.01$; $\omega\omega$: $t = 1.42$, $P = 0.04$) тела имаго, чем в летней генерации. В период вылета летней генерации наиболее крупные имаго самок и самцов

с наибольшим весом тела вылетали в начале генерации (рис. 3). Самки меньше по длине тела (2008 г. : $t = 15.53$, $P < 0.001$; 2009 г. : $t = 10.71$, $P < 0.001$), но тяжелее (2008 г. : $t = 8.01$, $P < 0.001$; 2009 г. : $t = 6.80$, $P < 0.001$) самцов как в целом за весь сезон, так и в каждом интервале вылета до конца августа (критерий Саттерзвайта, $P < 0.05$).

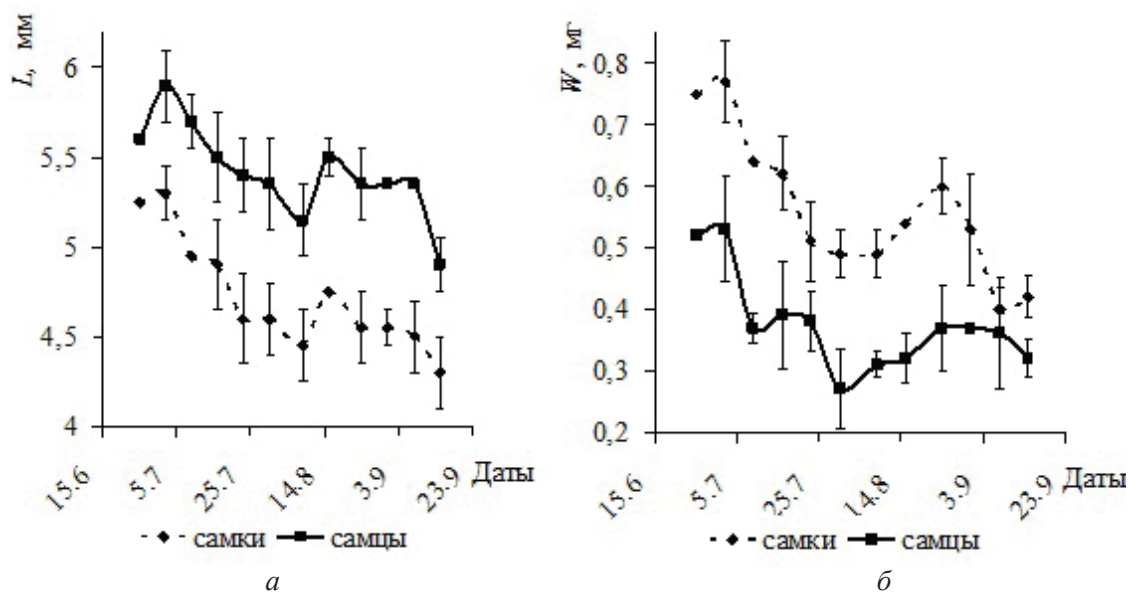


Рис. 3. Динамика длины (а) ($L \pm SD$) и сухого веса (б) ($W \pm SD$) тела имаго летней генерации *Endochironomus albipennis*

Сравнение средней длины тела имаго с данными других авторов показало, что линейные размеры самцов и самок из популяций пойменных озёр р. Волги находятся в пределах, указанных ранее для этого вида. Так, по данным Н. С. Калугиной [36], для Учинского водохранилища средняя длина тела самца *E. albipennis* составляла 6.35 (5.50 – 7.50) мм; самок – 4.72 (3.25 – 5.50).

Ablabesmyia. Небольшой объем выборки не позволяет достоверно проследить динамику длины тела и веса имаго *A. phatta* и *A. monilis* в течение сезона вылета. Однако можно отметить, что несколько более крупные самцы *A. phatta* вылетали в середине августа ($L = 5.2 \pm 0.1$ мм), когда длина тела достоверно увеличивалась по сравнению с концом июля ($t = 4.21, P = 0.002$), при этом индивидуальный вес особей существенно не менялся. Представители видов р. *Ablabesmyia* достоверно отличаются друг от друга как по длине тела имаго ($t = 4.20, P = 0.002$), так и по весу особей ($t = 14.62, P < 0.001$: см. табл. 1): самцы *A. phatta* крупнее, чем *A. monilis*, и их индивидуальный вес больше.

Camptochironomus. В 2008 г. имаго самцов *C. tentans* были крупнее ($t = 3.51, P = 0.004$) и тяжелее ($t = 8.91, P < 0.001$), чем самцы *C. pallidivittatus* (см. табл. 1). Небольшой объем выборки не позволяет достоверно проследить динамику длины тела и веса имаго обоих видов в течение всего сезона вылета.

В конце апреля 2008 г. производился отлов комаров рода *Camptochironomus* из смешанного роя (*C. tentans* + *C. pallidivittatus*). Основную мас-

су этого роя составляли самцы *C. pallidivittatus* (95.2% от общего числа пойманных имаго). Самцы *C. tentans* и *C. pallidivittatus* из роя также отличались по размерно-весовым характеристикам: имаго *C. tentans* были крупнее ($t = 15.62, P < 0.001$) и тяжелее ($t = 8.11, P < 0.001$), чем имаго другого вида.

Самцы *C. pallidivittatus* из роя были, в среднем, крупнее ($t = 3.85, P = 0.003$) и тяжелее ($t = 8.74, P < 0.001$), чем самцы данного вида, пойманные в имагоуловители в 2008 г. Такая же тенденция прослеживается для *C. tentans*: средний вес имаго из роя был больше, чем данный показатель у самцов, пойманных в имагоуловители ($t = 3.51, P = 0.004$), однако средняя длина тела у них не отличалась ($t = 0.02, P = 0.97$). Возможно, это связано с тем, что в пробах из имагоуловителей учитывались в основном самцы, вылетающие в течение летнего периода, а в рое были пойманы более крупные особи перезимовавшей генерации. Это подтверждается сравнением с данными по длине тела и весу имаго самцов *C. tentans* весны 2009 г. (см. табл. 1): длина и вес тела имаго находились на том же уровне, что и у роящихся комаров ($t = 1.53, P = 0.16$).

L. tineiformis. Самки и самцы достоверно отличаются по среднему весу имаго ($t = 8.91, P < 0.001$): самки тяжелее самцов (см. табл. 1). По длине тела имаго обоих полов не отличаются (критерий Саттерзвайта, $P > 0.05$).

C. robusta. Самки и самцы достоверно отличаются по среднему весу имаго ($t = 10.10, P < 0.001$): самки превосходят самцов по данной характеристике (см. табл. 1). По длине тела имаго



обоих полов не отличаются (критерий Саттерзвайта, $P > 0.05$).

Сезонная динамика потоков вещества, энергии и биогенных элементов гетеротопными насекомыми. Динамика потоков вещества, вынесенного гетеротопными насекомыми из оз. Холодное в 2008 г. (рис. 4), в основном повторяет пики их численности (коэффициент ранговой кор-

реляции Спирмена $r_s = 0.95$, $P < 0.001$): первый пик наблюдался в начале мая (до 4.8 мг/м^2 в сут). В это время из озера вылетали имаго крупных видов хирономид (*C. tentans*; *C. pallidivittatus*; *Ch. curabilis*). Затем количество вещества, вынесенного вылетающими имаго, резко уменьшалось ($U = 0$, $P = 0.02$) и в последующие 5 недель (до конца июня) не превышало 0.2 мг/м^2 в сут.

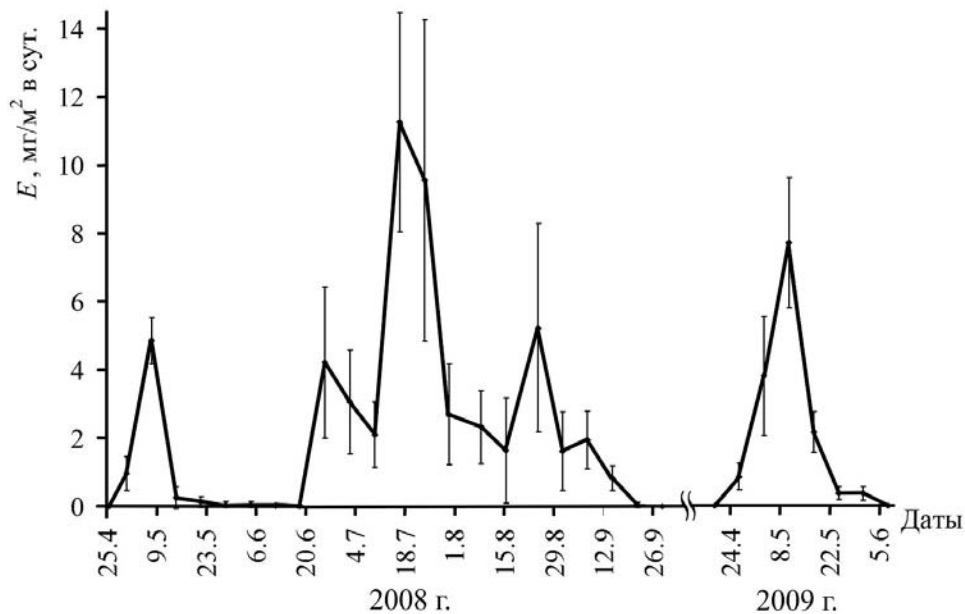


Рис. 4. Сезонная динамика потока вещества ($E \pm SD$), вынесенного имаго гетеротопных насекомых через границу «вода – воздух» при вылете из оз. Холодное

В начале июля наблюдалось постепенное увеличение потока вещества ($U = 1.02$, $P = 0.04$), который достигал второго пика в середине июля (до 11.3 мг/м^2 в сут). В этот период была вторая волна вылета крупных (*C. tentans*; *Ch. curabilis*) и массовых видов хирономид (*E. albipennis*; *Sch. schineri* и др.), а также массовый вылет имаго хаборид, подёнок и ручейников. В третьей декаде августа поток вещества постепенно уменьшался и до конца сезона вылета имаго сохранялся на относительно стабильном уровне (до 5.2 мг/м^2 в сут), не образуя заметных пиков. В этот период поток вещества между водными и наземными экосистемами через границу «вода – воздух» определялся массовым вылетом самок подёнок на фоне продолжающегося вылета двукрылых насекомых.

Общее количество сухого вещества, вынесенного гетеротопными насекомыми из оз. Холодное за 2008 г., составило 0.35 г/м^2 или 3.5 кг/га (табл. 2). В пересчете на площадь водоёма вынесенная за сезон вылета имаго биомасса составляет 6.2 кг . На долю хирономид

приходится 61% всей биомассы гетеротопных насекомых, вынесенной из водоёма в наземные экосистемы, на подёнок и хаборид – по 15%, а вклад ручейников и сетчатокрылых относительно незначителен.

Количественные характеристики потока вещества, вынесенного из оз. Холодное за весну 2009 г., в 2.4 раза превышают данный показатель 2008 г. ($U = 24.11$, $P = 0.01$ (см. табл. 2)), что определяется большей плотностью вылета ряда хирономин (*E. albipennis*, *D. lobiger*, *T. nemorosus*) и ортокладиин (*P. sordidellus*, *C. sylvestris*) в 2009 г.

Количество вещества, вынесенного в апреле – мае 2009 г. гетеротопными насекомыми через границу «вода – воздух» озёр Холодное, Ленивое и Садок, значимо не отличается (критерий Манна – Уитни, $P > 0.055$). При этом численность имаго, вылетающих за весенний период из оз. Холодное, превышает количественные характеристики вылета из озёр Ленивое ($U = 33.15$, $P = 0.02$ (см. табл. 2)) и Садок ($U = 17.30$, $P = 0.04$ (см. табл. 2)).



Таблица 2

Плотность вылета имаго гетеротопных насекомых из пойменных озёр и потоки вещества и энергии через границу «вода – воздух», формируемые при их вылете (в числителе – среднее значение $\pm SD$, в знаменателе – min – max)

Озеро	Период	Плотность вылета, экз./м ²	Потоки				
			Сухое вещество, г/м ²	Энергия, ккал/м ²	Биогенные элементы, мг/м ²		
					С	N	P
2008 г.							
Холодное	апрель – май	<u>126±26</u> 108–164	<u>0.04±0.01</u> 0.03–0.06	<u>0.23±0.07</u> 0.16–0.32	<u>22.0±6.4</u> 15.5–29.9	<u>4.4±1.3</u> 3.1–6.0	<u>0.4±0.1</u> 0.3–0.6
	июнь – сентябрь	<u>764±351</u> 396–1282	<u>0.31±0.14</u> 0.16–0.50	<u>1.64±0.76</u> 0.82–2.68	<u>154.3±71.6</u> 77.9–249.3	<u>30.9±14.3</u> 15.6–49.9	<u>3.1±1.4</u> 1.6–5.0
	Всего:	<u>892±349</u> 508–1408	<u>0.35±0.14</u> 0.19–0.53	<u>1.87±0.74</u> 1.02–2.84	<u>176.3±69.9</u> 96.4–264.8	<u>35.3±13.9</u> 19.3–53.0	<u>3.5±1.4</u> 1.9–5.3
2009 г.							
Холодное		<u>478±59</u> 421–545	<u>0.11±0.01</u> 0.10–0.12	<u>0.56±0.06</u> 0.50–0.63	<u>53.4±5.2</u> 47.5–60.0	<u>10.7±1.0</u> 9.5–12.0	<u>1.1±0.1</u> 1.0–1.2
Садок	апрель – май	<u>332±91</u> 228–402	<u>0.12±0.03</u> 0.09–0.14	<u>0.61±0.15</u> 0.46–0.76	<u>57.7±14.3</u> 43.5–72.1	<u>11.6±2.9</u> 8.7–14.4	<u>1.2±0.3</u> 0.9–1.4
Ленивое		<u>311±106</u> 199–426	<u>0.15±0.05</u> 0.11–0.21	<u>0.80±0.23</u> 0.57–1.11	<u>75.1±21.5</u> 53.5–105.1	<u>15.0±4.3</u> 10.7–21.0	<u>1.5±0.4</u> 1.1–2.1

Величина потока вещества определяется количеством вылетающих имаго, видовым составом и размерно-весовыми характеристиками особей наиболее многочисленных видов. Так, массовый вылет имаго мелких видов ортокладин (*P. sordidellus*, *C. sylvestris*) и хирономин (*D. lobiger*, *T. nemorosus*) не приводит к существенному увеличению потока вещества из водных экосистем в наземные. Наибольший вклад в вынос вещества и энергии вносят крупные виды хирономид, подёнки, а также хаобориды и хирономиды среднего размера, но имеющие несколько генераций в течение года и достигающие высокой численности в бентосных сообществах.

В 2008 г. имаго гетеротопных насекомых выносили из оз. Холодное 1.87 ккал/м², причем на весенний период приходится 12.8% потока энергии (0.23 ккал/м²), а на вторую половину лета и осень – 87.2% (1.64 ккал/м² (см. табл. 2)). Наблюдаемые особенности сезонной динамики потока энергии объясняются относительно невысокой биомассой и численностью представителей отр. Diptera, вылетающих из водоёмов в весенний период. Кроме того, весной в популяциях массовых видов двукрылых насекомых преобладают самцы, у которых биомасса и, соответственно, её энергетический эквивалент относительно невелики. Поток энергии из оз. Холодное весной 2009 г. превышал данный показатель 2008 г. в 2.4 раза; такая же закономерность отмечена по основным биогенным элементам.

Потоки вещества, энергии и биогенных элементов через границу «вода – воздух» озёр Холодное, Ленивое и Садок весной 2009 г. значимо не отличаются ($P > 0.05$). Таким образом, в пойменных озёрах р. Волга, близких по биотопическим особенностям и видовому составу гетеротопных насекомых, существует сходный уровень обменных процессов, возникающих при вылете имаго из водных экосистем в наземные.

Общая плотность вылета гетеротопных насекомых из пойменных озёр долины р. Волга (Саратовская обл.) находится на относительно невысоком уровне по сравнению с данными других авторов для озёр Северной Америки и Европы (от 1 до 5 тыс. экз./м² в год) (табл. 3).

Численность и биомасса имаго весенних генераций гетеротопных насекомых, вылетающих через границу «вода – воздух», в несколько раз ниже этих показателей по личинкам в бентосе озёр перед началом вылета (соответственно 22–50 и 9–10% от показателей бентоса [37] без учета планктонных личинок хаоборид и таксонов, имаго которых совершают метаморфоз на твердых субстратах в прибрежной зоне и вылетающих через границу «вода – суша»).

Возможными причинами потери биомассы можно считать выедание гетеротопных насекомых хищниками на стадии личинки и куколки [38–42] и высокую естественную смертность куколок в период метаморфоза [43, 44].



Таблица 3

Плотность вылета имаго гетеротопных насекомых через границу «вода – воздух» водоёмов Европы, Северной Америки и Японии и потоки вещества, формируемые при их вылете

Регион	Водоём	Плотность вылета, экз./м ² /год	E, г/м ² /год	Источник данных
Северная Америка	Пруд Saunders (Канада)	3551	–	[45]
	Пресные озера (Канада)	1150–2992	0.11–0.52	[46]
	Оз. Char (Канада)	690	0.14	[47]
	Оз. Fern (США)	4663	0.40	[48]
	Временные пруды (США)	1017–2774	–	[49]
	Оз. Findly (США)	1051	0.22	[50]
	Оз. Mirror (США)	4500	–	[51]
Япония	Оз. Kasumigaura	2312	2.87	[52]
Европа	Оз. Below (Германия)	10606	1.70	[53]
	Мелкие пруды (Пиринеи, Франция)	1037–1490	–	[54]
	Оз. Холодное (Россия, Саратовская обл.)	891.9	0.33	Наши данные

Годовой вынос биомассы из оз. Холодное в целом соответствует среднему уровню, характерному для озёр умеренной зоны Европы и Северной Америки (см. табл. 3) за счёт присутствия в вылете крупных представителей гетеротопных насекомых.

Список литературы

1. Алимов А. Ф. О некоторых проблемах современной гидробиологии // Биология внутренних вод. 1996. № 1. С. 7–13.
2. Batzer D. P., Wissinger S. A. Ecology of insect communities in non-tidal wetlands // Annu. Rev. Entomol. 1996. Vol. 41. P. 75–100.
3. Wissinger S. A. Ecology of wetland invertebrates: synthesis and applications from conservation and management // Invertebrates in freshwater wetlands of North America / eds. D. P. Batzer, R. B. Rader, S. A. Wissinger. N.Y. : John Wiley and Sons, 1999. P. 1043 – 1086.
4. Голубков С. М. Функциональная экология личинок амфибиотических насекомых // Тр. Зоол. ин-та РАН. 2000. Т. 284. 295 с.
5. Beletsky L. D., Orians G. H. Red-Winged Blackbirds: decision-making and reproductive success. Chicago : The University of Chicago Press, 1996. P. 1–60.
6. Остроумов С. А. Биологический механизм самоочищения в природных водоемах и водотоках: теория и приложения // Успехи совр. биологии. 2004. Т. 124, № 5. С. 429–442.
7. Садчиков А. П., Кудряшов М. А. Экология прибрежно-водной растительности. М. : НИИ-Природа, РЭФИА, 2004. 220 с.
8. Learner M. A., Potter D. W. The Seasonal Periodicity of Emergence of Insects from two Ponds in Hertfordshire, England, with Special Reference to the Chironomidae (Diptera: Nematocera) // Hydrobiologia. 1974. Vol. 44, № 4. P. 495–510.
9. Langford T. E., Daffern J. R. The emergence of insects from a british river, warmed by power station cooling-water. Part I. The use and performance of insect emergence traps in a large, spate-river and the effects of various factors on total catches, upstream and downstream of the cooling-water outfalls // Hydrobiologia. 1975. Vol. 46, № 1. P. 71–114.
10. Ferrington L. C. Hibernial emergence patterns of Chironomidae in lotic habitats of Kansas versus ambient air and water temperatures // Late 20th Century Research on Chironomidae / ed. O. Hoffrichter. Aachen : Shaker Verlag, 2000. P. 375 – 382.
11. Freitag H. Composition and longitudinal patterns of aquatic insect emergence in small rivers of Palawan Island, the Philippines // Internat. Rev. Hydrobiol. 2004. Vol. 89, № 4. P. 375–391.
12. Ramirez M. F. Emergent Aquatic Insects: Assemblage Structure and Patterns of Availability in Freshwater Wetlands of the Lower Columbia River Estuary. A thesis of Master of Science Univ. of Washington, 2008. 108 p.
13. Kranzfelder P. Comparison of emergence and taxonomic composition of Chironomidae (Insecta: Diptera) in Tortuguero National Park, Costa Rica. A thesis submitted to the faculty of the graduate school. Univ. of Minnesota, 2012. 261 p.
14. Сазонова О. Н. Роль кровососущих комаров в экосистемах // Тез. докл. III Всесоюз. симп. диптерологов. Л. : Зоол. ин-т, 1984. С. 108–115.
15. Силина А. Е. Вынос вещества и энергии из болотной экосистемы при эмергенции насекомых: сукцессионный аспект // Проблемы водной энтомологии России и современных стран : материалы III Всерос. симп.



- по амфибиотическим и водным насекомым. Воронеж : ВГУ, 2007. С. 303–319.
16. Мартынова М. В. Роль некоторых бентосных организмов в удалении соединений азота и фосфора из донных отложений (обзор) // Гидробиол. журн. 1985. Т. 21, № 6. С. 44–48.
 17. Rosenberg D. M., Wiens A. P., Bilyj B. Sampling emerging Chironomidae (Diptera) with submerged funnel traps in a new northern canadian reservoir, Southern Indian Lake, Manitoba // Can. J. of Fish. and Aq. Sci. 1980. Vol. 37, № 6. P. 927–936.
 18. Демина И. В., Ермохин М. В., Демин А. Г. Имагоуловитель для количественного учета вылета гетеротопных насекомых на границе «вода – воздух» в стоячих водоемах // Поволж. экол. журн. 2009. № 1. С. 65–68.
 19. Черновский А. А. Определитель личинок комаров семейства Tendipedidae (Chironomidae): определитель по фауне СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. Вып. 31. 186 с.
 20. Шилова А. И. Хируномиды Рыбинского водохранилища. Л. : Наука, Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
 21. Родова Р. А. Определитель самок комаров-звонцов трибы Chironomini (Diptera, Chironomini). Л. : Наука, 1978. 144 с.
 22. Pinder L. C. V. A key to the adult males of the british Chironomidae (Diptera), the non-biting midges // Freshwater Biol. Assoc. Sci. Publ. 1978. № 37. 114 p.
 23. Strenzke K. Revision der Gattung Chironomus Meig. 1. Die imagines von 15 norddeutschen Arten und Unterarten // Arch. Hydrobiol. 1959. № 56. P. 1–42.
 24. Макаренко Е. А. Сем. Chironomidae // Определитель насекомых Дальнего Востока России : в 6 т. Т. VI. Двукрылые и блохи. Ч. 4. / под общ. ред. А. С. Лелея. Владивосток : Дальнаука, 2001. С. 204–733.
 25. Штакельберг А. А. Сем. Chaoboridae // Определитель насекомых европейской части СССР : в 5 т. Т. 5. Двукрылые, блохи. Ч. 1 / под общ. ред. Г. Я. Бей-Биенко. Л. : Наука, 1969. С. 148–149.
 26. Чернова О. А., Клюге Н. Ю., Синиченкова Н. Д., Белова В. В. Отряд Ephemeroptera – Подёнки // Определитель насекомых Дальнего Востока России : в 6 т. Т. I. Первичнобескрылые, древнекрылые, с неполным превращением / под общ. ред. П. А. Лера. Л. : Наука, 1986. С. 99–141.
 27. Качалова О. Д. Отряд Trichoptera – Ручейники // Определитель насекомых европейской части СССР : в 5 т. Т. 4. Большекрылые, верблюдки, сетчатокрылые, скорпионовые мухи и ручейники. Ч. 6. М. ; Л. : Наука, 1987. С. 107–193.
 28. Дорохова Г. И. Надотряд Neuropteroidea – Сетчатокрылые // Определитель насекомых европейской части СССР : в 5 т. Т. 4. Большекрылые, верблюдки, сетчатокрылые, скорпионовые мухи и ручейники. Ч. 6. М. ; Л. : Наука, 1987. С. 7–97.
 29. Гайдышев И. П. Исследование стохастических и детерминированных систем: Руководство пользователя программного обеспечения анализа данных AtteStat. Курган, 2012. 504 с.
 30. Hammer O., Harper D. A. T. Paleontological data analysis. Oxford : Blackwell Publishing, 2006. 368 p.
 31. Запольская Т. И., Шалапенко Е. С. Энергетические эквиваленты биомассы насекомых в биогеоценозе многолетних трав // Материалы VII съезда ВЭО. Л. : Зоол. ин-т АН СССР, 1974. Ч. 1. С. 41–42.
 32. Lien L. The energy budget of the brown trout population of Ovre Heimdalsvatn // Holarct. Ecol. 1978. Vol. 1. P. 279–300.
 33. Тунова Т. М. Изменение сырой и сухой массы тела, калорийности и зольности тела поденок (Ephemeroptera) в межличинный период // Гидробиол. журн. 1989. Т. 24, № 4. С. 45–49.
 34. Ricker W. E. Methods for the assessment of fish production in fresh waters // IBP handbook 3. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1968. 313 p.
 35. Cummins K. W., Wuycheck J. C. Caloric equivalents for investigation in ecological energetics // Mittlung Internationale Für Theoretische und Amgewandte Limnologie. 1971. № 18. 158 p.
 36. Калугина Н. С. Систематика и развитие комаров *Endochironomus albipennis* Mg., *E. tendens* F. и *E. impar* Walk. (Diptera, Tendipedidae) // Энтомол. обзор. 1961. Т. XL, вып. 4. С. 900–919.
 37. Демина И. В., Ермохин М. В., Полуконова Н. В. Сообщества макрозообентоса пойменных озёр долины р. Волги (окр. г. Энгельса) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 1. С. 84–96.
 38. Oliver D. R. Life history of the Chironomidae // Annu. Rev. Entomol. 1971. Vol. 16. P. 211–230.
 39. Pinder L. C. V. A key to the adult males of the british Chironomidae (Diptera), the non-biting midges // Freshwater Biol. Assoc. Sci. Publ. 1978. № 37. 114 p.
 40. Iwakuma T., Yasuno M. Fate of the univoltine chironomid, *Tokunagayusurika akamusi* (Diptera:Chironomidae), at emergence in Lake Kasumigaura, Japan // Arch. Hydrobiol. 1983. Vol. 99. P. 37–59.
 41. Lott M. A. Habitat-specific feeding ecology of ocean-type juvenile Chinook salmon in the lower Columbia River estuary. M. Sc. Thesis. University of Washington, Seattle, 2004. 120 p.
 42. MacKenzie R. A., Kaster J. L. Temporal and spatial patterns of insect emergence from a Lake Michigan coastal wetland // Wetlands. 2004. Vol. 24, № 3. P. 688–700.
 43. Шобанов Н. А. Карнофонд *Chironomus plumosus* (L.) (Diptera, Chironomidae). II. Инверсионные варианты хромосомных плеч // Цитология. 1994. Т. 36, № 1. С. 123–128.
 44. Катаева И. В., Полуконова Н. В. Аномалии метаморфоза и формирования морфологических структур комаров-звонцов *Chironomus plumosus*, *C. riparius* (Chironomidae, Diptera) при окукливании и выведении в лабораторных условиях // Астрахан. мед. журн. 2007. Т. 2, № 2. С. 90.
 45. Judd W. W. A study of the population of insects emerging as adults from Saunders Pond at London, Ontario // Amer. Midl. Nat. 1964. Vol. 7. P. 402–414.
 46. Rosenberg D. M., Wiens A. P., Bilyj B. Chironomidae (Diptera) of peatlands in northwestern Ontario, Canada // Holarctic Ecology. 1988. Vol. 11. P. 19–31.



47. *Welch H. E.* Emergence of Chironomidae (Diptera) from Char Lake, Resolute, Northwest Territories // *Can. J. Zool.* 1973. Vol. 51. P. 1113–1123.
48. *Klaassen H. E.* An evaluation of the bottom fauna and its role as fish food in Fern Lake. Washington. Ph. D. Thesis, University of Washington, Seattle, Washington, 1967. 308 p.
49. *Leeper D. A., Taylor B. E.* Insect emergence from a South Carolina (USA) temporary wetland pond, with emphasis on the Chironomidae (Diptera) // *J. of North Amer. Benthol. Soc.* 1998. Vol. 17, № 1. P. 54–72.
50. *Sherk T., Rau G.* Emergence of Chironomidae from Findley Lake in the coniferous forest of the Cascade Mountains after early and late thaws // *Hydrobiologia.* 1996. Vol. 318. P. 85–101.
51. *Walter R. A.* Species composition, distribution, population, biomass and behavior: Benthic macroinvertebrates // *An Ecosystem Approach to Aquatic Ecology: Mirror Lake and Its Environment* / ed. G. E. Likens. N. Y.: Springer-Verlag, 1985. P. 204–228.
52. *Iwakuma T.* Emergence of Chironomidae from the shallow eutrophic Lake Kasumigaura, Japan // *Hydrobiologia.* 1992. Vol. 245. P. 21–40.
53. *Poepperl R.* Benthic secondary production and biomass emerging from a northern German temperate stream // *Freshwater Biology.* 2000. Vol. 44. P. 199–211.
54. *Sherk T., Rau G.* Emergence of Chironomidae from Findley Lake and two ponds in the Cascade Mountains, U.S.A. // *Neth. J. Aquat. Ecol.* 1992. Vol. 26. P. 321–330.

УДК 504.064.2.001.18

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЗАРУБЕЖНОГО И РОССИЙСКОГО ОПЫТА В СФЕРЕ ОБРАЩЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ БЫТОВЫМИ ОТХОДАМИ

А. А. Ежова, Н. К. Андросова

Московский государственный открытый университет
E-mail: ezhovamgou@gmail.com

Рассмотрены основные методы переработки отходов, применяемые в странах Европы, США, Китае, Японии и России. Освещен опыт постепенного перехода от захоронения ТБО на свалках к использованию большей части отходов в качестве вторичного сырья и топливно-энергетических ресурсов.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы (ТБО), полигон твердых бытовых отходов, вторичное сырье, вторичные энергетические ресурсы, биоотходы, биогаз.

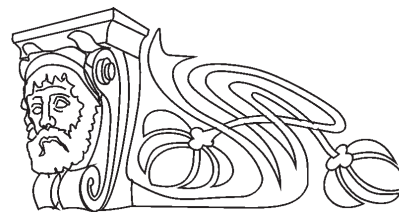
Comparative Analysis of Domestic and Foreign Experience in the Field of Solid Waste Management

A. A. Ezhova, N. K. Androsova

The basic methods of waste treatment used in Europe, the U.S., China, Japan and Russia.

Keywords: municipal solid waste, solid waste landfill, secondary raw materials, secondary energy resources, biowaste, biogas, methane.

В последнее время экологическая проблема, связанная с обращением отходов, вызывает все большее беспокойство граждан развитых стран. Любая национальная политика должна быть направлена на рациональное управление отходами. Предотвращение образования отходов является лучшим вариантом обеспечения экологической безопасности, а затем повторное использование, утилизация и рекуперация энергии. Последнему методу отвечает политическая система государств в развитии возобновляемых источников энергии.



Национальные законодательства в странах Европейского союза гармонизируют с европейским экологическим правом и рекомендациями Базельской конвенции. В таких странах, как Германия, Швеция, Австрия, Дания, Бельгия, Нидерланды и др. выделяют три основополагающих принципа решения проблемы:

- повторно использовать и перерабатывать ценные компоненты отходов в качестве вторсырья;
- при невозможности или неэффективности повторной переработки отходы необходимо использовать как вторичные энергетические ресурсы;
- когда вышеназванные способы неприемлемы, отходы могут быть определены для полигонного захоронения.

В Европе, по данным Eurostat, в 2009 г. на вторичное сырье и компост бытовых отходов было переработано 24 и 18% соответственно [1].

В настоящее время вториндустрия в Европе набирает значительные обороты. В ведущих странах ЕС в качестве вторичных материальных ресурсов, по данным Eurostat, используют 23% ТБО, перерабатывают в компост 17, сжигают с утилизацией энергии 20, захоранивают 40% ТБО. В России порог захоронения отходов превышает 90%. В сфере обращения с отходами, надо признать, Россия значительно отстает (рис. 1).

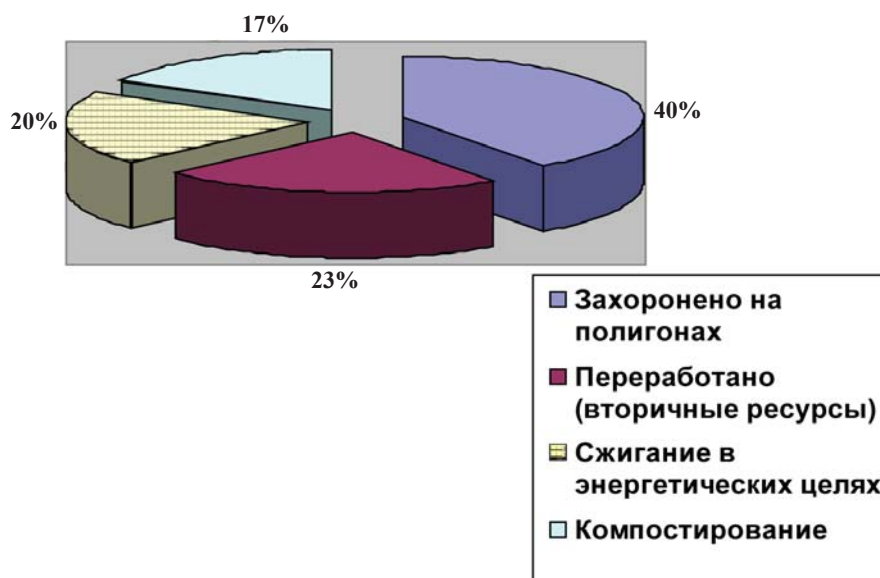


Рис. 1. Управление ТБО в странах Европейского союза

Важные различия в переработке ТБО можно наблюдать между государствами-членами ЕС, например, Болгария и Румыния захоранивают 99–100% своих отходов. Верх лидерства по переработке бытовых отходов одерживает Германия

– 48%, сжигают в этой стране 34%, больше всего сжигают отходы Швеция и Швейцария – 49%. В целях рекуперации энергии среди стран ЕС наименьшие значения приходятся на Данию и Бельгию, соответственно 5 и 3% (таблица) [2, 3].

Концепция обращения с ТБО в странах Европы на 2009 г., %

Страна ЕС	Переработка	Сжигание	Компостирование	Захоронение
Германия	48	34	14	0
Бельгия	36	35	24	5
Швеция	36	49	14	1
Швейцария	34	49	17	0
Ирландия	32	39	4	62
Нидерланды	32	39	28	1
Словения	34	1	2	62
Дания	34	48	14	4
Франция	18	34	16	32
Болгария	0	0	0	100
Румыния	1	1	0	99

В 2009 г., по данным Ростехнадзора, на территории Российской Федерации образовалось 3505,0 млн т отходов производства и потребления, из них использовано и обезврежено 47,4% [4].

По данным Европейской комиссии, каждый год в ЕС образуется около 118 и 138 млн т биоотходов, в том числе около 88 млн т бытовых отходов. Этот тоннаж, как прогнозируется, будет увеличиваться каждый год на 10% до 2020 г. Комиссия подсчитала, что в среднем по странам Европейского союза 40% биоотходов остаются на

свалках (в некоторых странах даже 100%). Такой полигон может вызвать значительные экологические риски (выбросы парниковых газов, таких как метан, который в 25 раз более мощный, чем двуокиси углерода), а также риски загрязнения почвы и грунтовых вод. При рассмотрении ситуации с пищевыми отходами можно заметить, что в некоторых странах осуществляется сортировка этого вида отходов в процессе их образования. Например, в США часто используются измельчители пищевых отходов, установленные под мойкой



на кухне. Измельченные отходы поступают в бытовые стоки и вместе с ними удаляются. В Германии кроме измельчителей применяют отсеивание отходов с помощью сит. Такими системами в настоящее время оборудованы многие жилые районы, где непосредственно в домах находятся биогазовые установки. С помощью биогазовых установок скапливающиеся отходы перерабатываются в биогаз, в результате нагревается вода и вырабатывается электроэнергия. Обеспечивая себя энергией, дома частично становятся автономными.

В Германии действуют более 70 заводов по обезвреживанию коммунальных отходов с извлечением тепловой энергии (приблизительно 14 тыс. ГВт/ч) и электроэнергии (приблизительно 5 тыс. ГВт/ч), а это составляет почти 0,6% всей электроэнергии, которая вырабатывается в Германии.

В настоящее время в Великобритании функционируют 25 мусоросжигательных заводов, к тому же планируется строительство таких заводов на территории Англии, Шотландии и в Уэльсе. Однако в связи с развитием такой ситуации некоторые страны даже сталкиваются с проблемой

недостатка мусора для обеспечения термических заводов. Так, Германия и Нидерланды вынуждены импортировать отходы из других стран Европы.

Общий рост производства электроэнергии в результате сжигания муниципальных отходов в ЕС за последние десять лет составил 140%. Ежегодно производство энергии от сжигания отходов постоянно увеличивалось, за исключением 2008–2009 гг. (рис. 2), когда динамика снизилась на 2%. В 2010 г. 29% производства энергии от общего числа стран ЕС приходится на долю Германии, далее следуют Франция (16%), Италия и Нидерланды (10% каждый). Около половины энергии, производимой при сжигании бытовых отходов, получается из биоразлагаемых отходов (биомассы). Сжигание по-прежнему является основным средством получения возобновляемой энергии из бытовых отходов. В 2009 г. 7,7 млн т нефтяного эквивалента энергии биомассы была восстановлена, в сравнении с 2008 г. это на 3,3% больше. Кроме того, эта цифра может быть удвоена, при постоянном уровне отходов, путем инвестирования в модернизацию и повышение эффективности сгорания (рис. 2).

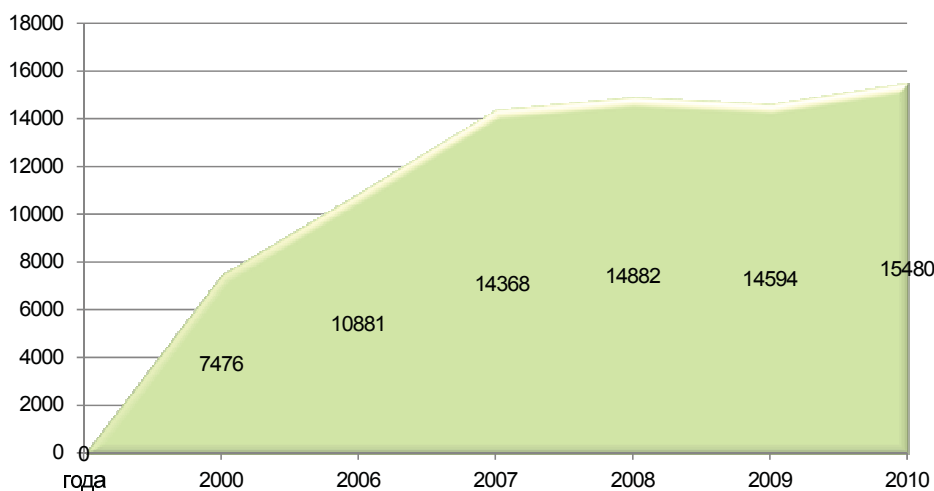


Рис. 2. Производство электроэнергии в результате сжигания муниципальных отходов (тыс. т нефтяного эквивалента) [5]

В Пекине в связи с быстрым ростом количества отходов вот-вот наступит кризис с переработкой мусора, ежедневно в столице образуется 18 тыс. т промышленных и бытовых отходов. В районе Пекина находятся 13 свалок, две из которых уже исчерпали свой лимит. Остальные смогут принимать отходы только в течение четырех лет. То есть, необходимо либо сокращать количество отходов, либо строить новые полигоны, которые должны соответствовать экологическим нормам. При строительстве полигона необходимо учитывать геологические условия, климат и направление

ветра, обеспечить защиту грунтовых вод, полигон должен находиться на расстоянии более 500 м от жилых домов, но таких территорий в столице Китая практически нет.

Крайне напряженная проблема ТБО и в Японии. Ежегодно в Стране восходящего солнца образуется более 50 млн т твердых бытовых отходов. Японцы решают эту проблему разными способами. 75% отходов сжигается, около 12% идет на переработку. Сортировке подвергаются 4,7 млн т бытовых отходов в год. ТБО употребляются при изготовлении экоцемента, который



используют для укрепления морских берегов. В настоящее время спрос на такие изделия растет и достигает 6 млн т в год. К сожалению, экокцемент нельзя применять в конструкциях с железной арматурой, из-за содержащихся хлористых соединений в его составе [3].

По данным Минприроды России, общий объем образованных ТБО в России за 2011 г. составил 52,9 млн т [6]. В России, по данным Росприроднадзора, существует 1 399 полигонов ТБО, а также 7 158 и 25 500 санкционированных и несанкционированных свалок соответственно [7].

В 2011 г. объем образования муниципальных отходов в России составил, по данным Росприроднадзора, 4,3 млрд т, что на 16,2% больше объема отходов, образовавшихся в 2010 г. [7].

В 2011 г., как отмечает Департамент природопользования и охраны окружающей среды, в г. Москве образовалось около 25 млн т отходов производства и потребления, что на 7,2 млн т больше чем в 2010 г. Уже в 2012 г. общая масса отходов производства и потребления только в Москве составила около 27 млн т, что говорит о тенденции увеличения количества образовавшихся отходов по сравнению с прошлыми годами [8]. На территории Московской области находятся 188 мест депонирования отходов, 33 из них – действующие свалки. Основную нагрузку по захоронению московских отходов несут два полигона, это «Хметьево» и «Дмитровский», ежегодно принимающих более 2 млн т отходов [9]. Необходимо отметить, что тариф ГУП «Экотехпром» (основной оператор рынка в Москве) на вывоз ТБО в контейнере 1,1 м³ – от 400 руб., стоимость приемки отходов на подмосковных полигонах колеблется от 300–600 руб. за 1 т [10].

По данным Росприроднадзора, 95% отходов в нашей стране захоранивается, а не перерабатывается. В данное время в стране работает семь мусоросжигательных заводов, три из них расположены в Москве, остальные в Сочи, Мурманске, Владивостоке и Пятигорске [11]. Выбросы диоксинов и содержание окислов азота мусоросжигательных заводов ниже, чем предусмотрено европейским нормативом. Экологическая безопасность мусоросжигательных заводов доказывается регулярными проверками государственных надзорных органов. Приемка отходов на мусоросжигательных заводах Москвы стоит 3 850 руб. за 1 т. В действительности получается, что стоимость приема и складирования ТБО на полигонах значительно занижена. Финансовая привлекательность полигонного депонирования сформировала однозначное решение утилизации ТБО в России. Размещение коммунальных отходов на свалках

в настоящее время является неблагоприятным урегулированием в сфере обращения с твердыми бытовыми отходами [9].

Около 400 предприятий в России по сортировке и утилизации ТБО, мощностью предприятий 22 млн т в год, из них 35 – в Москве и Московской области [12]. В 2011 г. по данным Департамента природопользования и охраны окружающей среды, на переработку попало менее 1% ТБО — только 27,6 тыс. т. Первую позицию занимает макулатура (24 тыс. т), меньше всего востребованными оказались пластиковые бутылки (1,53 тыс. т), стекло (1,05 тыс. т), черный металл (0,37 тыс. т) и алюминиевые банки (0,2 тыс. т) [8].

В качестве топлива в России используется не более 1% ТБО. Как мы видим, такая картина абсолютно разнится с налаженной обстановкой в развитых зарубежных странах. Система сортировки отходов в стране функционирует недостаточно хорошо. Таким образом, основная проблема переработки вторсырья – отсутствие в нашей стране системы разделения различных компонентов вторсырья. Для успешного управления отходами следует учитывать международный опыт, современные технологии и передовые механизмы зарубежных стран. А также очень значимо повысить экологическую культуру населения.

Список литературы

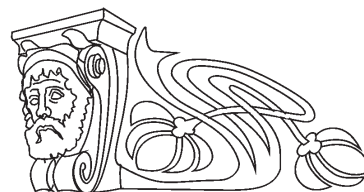
1. Евростат. URL: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/statistics_explained/index.php/File:Municipal_waste_landfilled_incinerated_recycled_and_composted_in_the_EU-27_1995_to_2009.PNG. (дата обращения: 05.04.13).
2. Евростат. URL: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home/>. (дата обращения: 05.04.13).
3. *Сопилко Н. Ю.* Переработка отходов: анализ мировых тенденций. URL: <http://www.zelife.ru/ekoplanet/utilizationworld/16883-wasteworld.html> (дата обращения: 07.04.13).
4. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году». URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения: 15.04.13).
5. Евростат. Ежегодник 2012 г. URL: http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-DK-12-001/EN/KS-DK-12-001-EN.PDF. (дата обращения: 05.04.13).
6. Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации. URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения: 15.04.13).
7. Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. URL: <http://rpn.gov.ru/>. (дата обращения: 15.04.13).
8. Департамент природопользования и охраны окружающей среды. «Доклад о состоянии окружающей среды в городе Москве в 2011 году». URL: <http://www.mnr.gov.ru/> (дата обращения 10.04.13).



9. Соколова Н. Р. Отходы : государственное регулирование. Хронология мероприятий // ТБО. 2013. № 1. С. 44–47.
10. ГУП «Экотехпром». URL: <http://www.eco-pro.ru>. (дата обращения: 06.04.13).
11. Катъс М. Экологической программа «Запретная зона». URL: <http://www.svoboda.org/content/transcript/24197717.html>. (дата обращения: 07.04.13).
12. Пекарихина С. Грязные деньги : несколько способов борьбы за чистую Россию. РБК. URL: <http://top.rbc.ru/economics/23/08/2012/665899.shtml>. (дата обращения: 07.04.13).

УДК 595.78(470.345)

ЭКОЛОГО-ТАКСОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАЗНОУСЫХ ЧЕШУЕКРЫЛЫХ (LEPIDOPTERA: MACROHETEROCERA, EXCL. GEOMETRIDAE, NOCTUIDAE) МОРДОВИИ



В. В. Аникин, С. В. Сусарев*

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

*Мордовский государственный университет
E-mail: sergeySusarevzoo@yandex.ru

Приводится количество видов и родов *Macroheterocera* Мордовии и сравнение фауны разноусых чешуекрылых с фаунами Верхней, Средней и Нижней Волги. Выделены 5 ведущих семейств: *Lasiocampidae*, *Sphingidae*, *Notodontidae*, *Lymantriidae*, *Arctiidae*. Рассмотрен таксономический состав экологических групп *Macroheterocera* фауны Мордовии, где выделены гигрофилы, мезофилы, ксерофилы, мигранты и эврибионты. Отмечены фенологические особенности и число поколений в год. Проанализированы особенности питания и связи с жизненными формами растений.

Ключевые слова: фауна, разноусые чешуекрылые, таксономический анализ, экологические группы, фенологические особенности, имаго.

Ecologo-taxonomical Analysis *Macroheterocera* Moths (Lepidoptera: *Macroheterocera*, Excl. *Geometridae*, *Noctuidae*) of Mordovia

V. V. Anikin, S. V. Susarev

The quantity of types and the sorts *Macroheterocera* of Mordovia and comparison of fauna *raznously cheshuyekryly* with faunae of the Top, Central and Bottom Volga is given. 5 leaders of families are allocated: *Lasiocampidae*, *Sphingidae*, *Notodontidae*, *Lymantriidae*, *Arctiidae*. The taxonomical structure of ecological groups *Macroheterocera* of fauna of Mordovia where are allocated *gigrophilous*, *mesophilous*, *xerophilous*, *migrants* and *euribiontous* is considered. Phenological features and number of generations in a year are noted. Features of a food and communication with vital forms of plants are analysed.

Key words: fauna, *Macroheterocera*, taxonomical analysis, ecological groups, phenological features, imago.

Изученность насекомых Мордовии носит неполный и отрывистый характер. Это касается и разноусых чешуекрылых, из которых известны

были лишь до последнего времени преимущественно представители *Macroheterocera* [1].

Исследование лепидоптерофауны региона началось с 1901 г. [2]. К настоящему времени известно большое количество публикаций, касающихся данной проблемы, но преимущественно они представляли собой списки видов [3–7], либо имели прикладное значение [8–13]. Исчерпывающей работой 1970-х гг. было исследование фауны пядениц МГПЗ им. П. Г. Смиловича Е. М. Антоновой [14]. В данной работе автор указал не только 83 вида, но и привёл фенологические особенности, численность, кормовые растения гусениц, биотопическое распределение и зоогеографический анализ видов. После этого какие-либо исследования, касающиеся конкретного изучения лепидоптерофауны Мордовии, практически не проводились.

Лишь начиная с 2001 г. в ходе изучения энтомофауны региона в литературе стали появляться «попутные» данные о макроразноусых бабочках. В последующем в сборниках по ведению Красной книги отмечались новые находки *Macroheterocera*. С 2009 г. стали появляться работы, касающиеся изучения личиночных стадий развития, биологии, а также выявления новых видов разноусых чешуекрылых для региона [15].

Настоящая работа посвящена таксономическому и экологическому анализу фауны разноусых чешуекрылых Мордовии, который проводится впервые.



Характеристика района исследования

Республика Мордовия расположена в центре Русской равнины между 42°11' и 46°45' восточной долготы и 53°38' и 55°11' северной широты. Максимальная протяженность с запада на восток 298 км, протяженность с севера на юг – от 57 до 140 км. На севере и северо-востоке она граничит с Нижегородской областью и Чувашской Республикой, на юге – с Ульяновской и Пензенской областями, на западе – с Рязанской областью.

Большая часть Мордовии (восточная часть) находится на северо-западных отрогах Приволжской возвышенности (лесостепная зона). Западные и северо-западные районы расположены на окраине Окско-Донской низменности (лесная зона) [16, 17].

В свою очередь, в лесной зоне выделяют смешанные и широколиственные леса и южную тайгу. В лесостепной зоне – лесостепь и степные участки, чаще встречаемые на склонах южной экспозиции [18].

В структуре почвенного покрова наблюдается сочетание дерново-подзолистых, серых лесных почв и черноземов. В естественной растительности преобладают дубовые леса и луговые степи. Распространены сосновые боры с примесью ели [18].

Климат Мордовии определяется физико-географическим положением в умеренном поясе центра Русской равнины, который характеризуется четкой выраженностью сезонов года. В связи с компактностью региона сезонные условия слабо дифференцированы. Среднегодовая температура от +3,5 °С до +4,0 °С. Средняя температура самого холодного месяца в году (январь) –11,5–12,3 °С, отмечаются понижения до –44 °С. Средняя температура самого тёплого месяца в году – июля +18,9 ° – +19,8 °С, повышение температуры – до +39 °С [19].

Особенности географического положения республики обуславливают преобладающее влияние атлантических воздушных масс на количество атмосферных осадков. При вторжении континентальных воздушных масс с юго-востока и холодных – с полярных широт ощущается недостаток осадков. Среднегодовое количество осадков на территории Мордовии – 480 мм [20].

На территории Мордовии выделены типологические природные комплексы – географические ландшафты. Согласно А. А. Ямашкину на территории Мордовии выделяют 4 типа [17]:

- 1) ландшафты смешанных лесов водно-ледниковых равнин;
- 2) широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин;

- 3) широколиственных лесов и лесостепей эрозионно-денудационных равнин;
- 4) долинные ландшафты.

Материал

Материал для работы был собран в различных биотопах Мордовии, четырёх типов ландшафтов (рис. 1).

Всего было собрано и обработано 460 экземпляров, относящихся к 117 видам разноусых чешуекрылых и изготовлено 49 препаратов гениталий. Также было собрано около 30 экземпляров гусениц.

Сбор полевого материала проводился в период с апреля по октябрь с последующей его обработкой в лабораторных условиях, также производилась статистическая обработка данных и их анализ.

Сборы чешуекрылых осуществлялись преимущественно в ночное время с привлечением на свет. В качестве источника света использовалась лампа ДРЛ-400 и ДРЛ-300 и переносной бензиновый генератор PPG-800. Кроме того, использовались самоловки Щёголева с бродящей патокой и светоловушка в виде воронки и прикреплённой к ней банке под фонарными столбами [21].

Собранный материал монтировался на энтомологические булавки различных размеров, каждый экземпляр снабжался географической этикеткой.

Определение чешуекрылых велось по определителям [22–26]. Гусеницы определялись по определителям [27, 28].

Определение чешуекрылых требовало изготовления генитальных препаратов. Изготовление проводилось по следующей методике: часть брюшка отрезалось и помещалось в 10% раствор КОН, где оно вываривалось 5–10 мин в зависимости от размеров. Затем гениталии промывались водой и помещались в каплю глицерина на предметное стекло и рассматривались под биноклем. После этого они помещались в блистер из-под таблеток, предварительно заправленных глицерином, и подкалывались под насекомое.

Методы

Исходя из данных по видовому составу различных ландшафтов Мордовии нами было произведено сравнение их фаунистических комплексов. Для сравнения степени сходства применялся коэффициент Жаккара (K):

$$K = \frac{C}{A + B - C},$$

где A – число видов в одном ландшафте, B – то же в другом, C – число видов, общих для обеих ландшафтов [29].

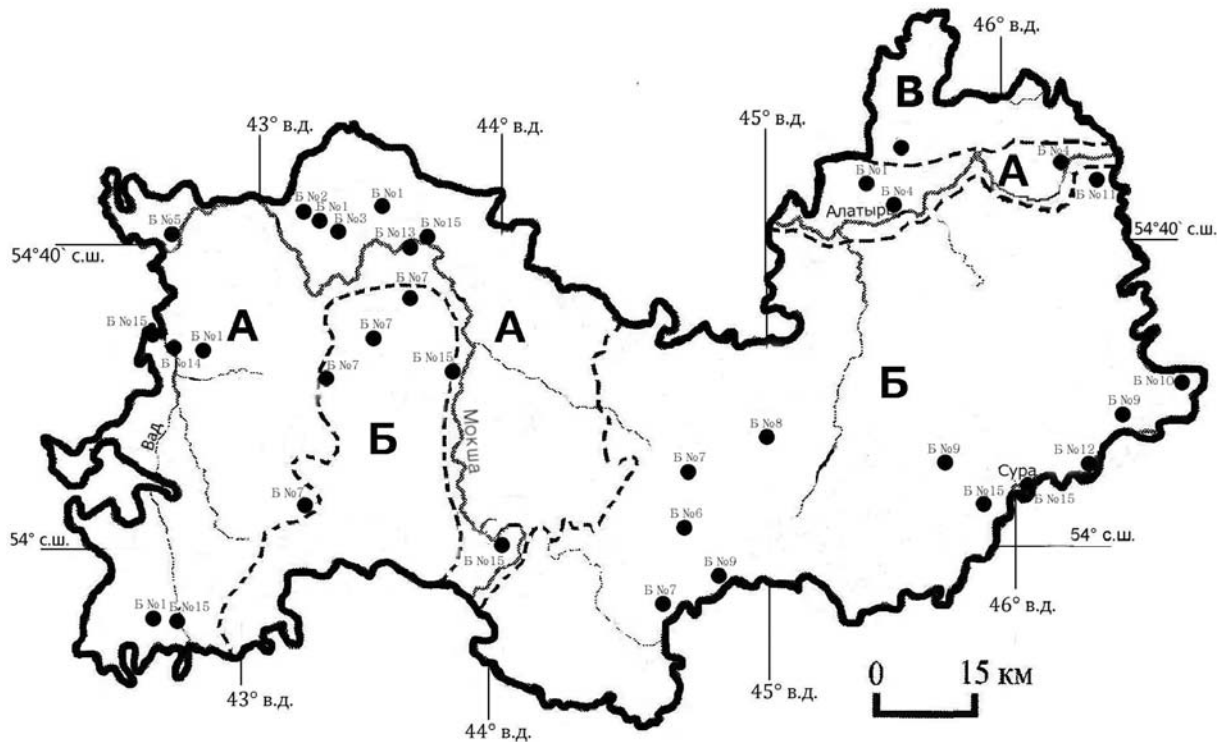


Рис. 1. Пункты сбора материала: А – лесная Мещерская провинция; Б – лесная Северо-Приволжская провинция; В – лесостепная Приволжская провинция. Бiotопы ландшафтов смешанных лесов водно-ледниковых равнин: Б№ 1 Смешанный лес (корд. Инорский (54°43'70" с. ш.; 43°09'15" в. д.), Павловский (54°45'35" с. ш.; 43°24'19" в. д.), пос. Калыша (54°49'50" с. ш.; 45°23'08" в. д.), окр. пос. Явас (54°27'22" с. ш.; 42°51'63" в. д.), пос. Удево (53°52'09" с. ш.; 42°33'89" в. д.)); Б№ 2 Осино-дубово-липовый лес (окр. оз. Пичерки (МГПЗ) (54°45'29" с. ш.; 43°06'33" в. д.)); Б№ 3 Сосняк-зеленомошник (окр. пос. Пушта (МГПЗ) (54°42'69" с. ш.; 43°12'25" в. д.)); Б№ 5 Суходольный луг (окр. с. Нароватово (54°43'94" с. ш.; 42°40'46" в. д.)); биотопы ландшафтов широколиственных лесов и лесостепей вторичных моренных равнин. Б№ 6 Кленово-липово-снытевый лес (окр. с. Хованщина (54°05'47" с. ш.; 44°35'89" в. д.)); Б№ 7 Суходольный луг (окр. д. Старой Ямской Слободы (54°05'47" с. ш.; 44°35'89" в. д.), с. Тарханы (54°32'78" с. ш.; 43°24'92" в. д.), д. Чудинка (54°18'88" с. ш.; 43°08'37" в. д.), с. Вяржелай (54°10'31" с. ш.; 43°08'17" в. д.), д. Новлей (54°55'51" с. ш.; 44°34'43" в. д.), окр. д. Стрелецкая Слобода (54°11'49" с. ш.; 44°40'36" с. ш.)); Б№ 8 Антропогенно-трансформированные участки (окр. д. Болотниково (54°16'21" с. ш.; 44°54'85" в. д.)); биотопы ландшафтов широколиственных лесов лесостепей эрозивно-денудационных равнин. Б№ 9 Ковыльно-разнотравный степной склон (окр. с. Палаевка (Палаевский склон) (53°56'01" с. ш.; 44°43'13" в. д.), окр. пос. Осиповка (54°18'74" с. ш.; 46°25'53" в. д.), окр. д. Гарт (54°09'38" с. ш.; 45°38'17" в. д.)); Б№ 10 Сосняк-зеленомошник (окр. с. Пуркаево (54°22'51" с. ш.; 46°39'97" в. д.)); Б№ 11 Пшеничное поле (окр. пос. Светотехника (54°46'73" с. ш.; 46°20'99" в. д.)); биотопы долинных ландшафтов. Б№ 12 Сосняк-зеленомошник (окр. биостанции Мордовского университета (54°10'63" с. ш.; 46°11'22" в. д.); 5 км Ю д. Бочино (54°44'23" с. ш.; 43°36'37" в. д.)); Б№ 13 Пойменная дубрава (окр. с. Пурдошки (54°40'49" с. ш.; 43°32'90" в. д.)); Б№ 14 Смешанный лес. (4,5 км З пос. Лесной (54°27'99" с. ш.; 42°38'14" в. д.)); Б№ 15 Пойменный луг. (4 км ЮЗ пос. Дачный (54°31'92" с. ш.; 42°36'34" в. д.), окр. с. Жуковка (53°52'83" с. ш.; 42°43'27" в. д.), окр. д. Новые Шалы (54°41'96" с. ш.; 43°37'39" в. д.), окр. Краснослободска (54°23'81" с. ш.; 43°46'45" в. д.), окр. д. Слободиновка (54°04'82" с. ш.; 43°59'38" в. д.), 6 км СВ с. Пермиси (54°07'05" с. ш.; 45°54'73" в. д.), окр. д. Николаевка (54°09'60" с. ш.; 46°02'04" в. д.))

Группировка по сходству фаунистических комплексов чешуекрылых была проведена средствами кластерного анализа с помощью компьютерной программы И. С. Плотникова (ЗИН РАН) для WIN-98, группирующей сходные фауны по среднему соседству по качественному (наличие или отсутствие вида в каждом ландшафте) признаку.

Произведено сравнение фауны разноусых чешуекрылых Мордовии с фаунами Верхней (Ярославская область), Средней (Самарская область) и Нижней Волги (Астраханская область). Для выявления степени сходства лепидоптерофаун регионов также применялся коэффициент Жаккара и кластерный анализ при помощи программы И. С. Плотникова.



Проанализировано экологическое распределение разноусых чешуекрылых Мордовии по отношению к степени увлажнённости биотопа. Были выделены 5 основных экологических групп бабочек [30]:

ксерофилы – виды, предпочитающие сухие биотопы;

мезофилы – виды, предпочитающие биотопы средней увлажнённости;

гигрофилы, гидрофилы – виды, предпочитающие увлажнённые и влажные биотопы;

эврибионты – виды, встречающиеся в биотопах различного типа;

мигранты – мигрирующие виды, нерегулярно встречающиеся в районе исследования.

При анализе промежуточные экологические группы мы относили к основным.

Был проведён фенологический анализ фауны разноусых чешуекрылых. Для этого была составлена фенологическая схема по данным климатологии республики [17, 31]. В соответствии с этим выделены фенологическая зима, весна, лето и осень. Проанализирована динамика лёта по фенологическим периодам.

По собственным и литературным данным [32–38] были установлены число поколений в год и пищевые связи личиночных стадий. Выделено 3 основных типа питания гусениц:

фитофаги – личиночные стадии, питающиеся растениями и частями растений;

лихенофаги – личиночные стадии, питающиеся лишайниками;

бриофаги – личиночные стадии, питающиеся мхами.

По связи с главными жизненными формами растений среди фитофагов выделены группы:

дендрофаги – трофически связаны с деревьями;

дендротамнофаги – трофически связаны с деревьями и кустарниками;

тамнофаги – с кустарниками, полукустарниками, кустарничками и полукустарничками;

тамнохортофаги – с кустарниками, полукустарниками, кустарничками и полукустарничками и травянистыми растениями;

хортофаги – с травянистыми растениями;

дендротамнохортофаги – трофически связаны с деревьями, кустарниками и травами.

Также была отмечена широта пищевой специализации: моно-, олиго-, полифагия.

Результаты и их обсуждение

Таксономический анализ показал, что на территории Мордовии выявлено 117 видов разноусых чешуекрылых из 85 родов, относящихся к 11 семействам. Для других регионов эти показатели следующие: Верхняя Волга – 114 видов из 77 родов, Средняя Волга – 119 видов из 91 рода и Нижняя Волга – 72 вида из 56 родов (табл. 1).

Таблица 1

Количественное распределение видов и родов разноусых чешуекрылых (Macroheterocera, Lepidoptera) различных регионов по семействам

Семейство	Мордовия	Верхняя Волга	Средняя Волга	Нижняя Волга
	Число видов/родов			
1. Thyatiridae	6/5	7/5	6/5	2/1
2. Drepanidae	5/4	4/3	2/2	–
3. Lasiocampidae	13/9	16/12	14/10	15/9
4. Endromidae	1/1	1/1	–	–
5. Saturniidae	2/2	3/2	3/2	2/2
6. Lemoniidae	2/1	1/1	1/1	–
7. Sphingidae	17/13	16/12	17/13	15/11
8. Notodontidae	25/16	26/14	23/14	6/6
9. Lymantriidae	13/9	11/7	11/10	8/7
10. Arctiidae	31/23	29/20	39/32	20/18
11. Syntomidae	2/2	–	3/2	4/2
Macroheterocera	117/85	114/77	119/91	72/56

При анализе дендрограммы (табл. 2) и матрицы (рис. 2) было выявлено, что фауна разноусых чешуекрылых Мордовии в большей степени сходна с фауной Верхней Волги ($Kf = 0,77$) и образует общий кластер. Данный факт объясняется при-

сутствием на территории республики массивов старовозрастных лесов таёжного типа, которые распространены севернее, соответственно это создаёт единство условий для существования лесных видов.



Таблица 2

Матрица сходства разноусых чешуекрылых (Macroheterocera, Lepidoptera) различных регионов по коэффициенту Жаккара

Регион	Мордовия	Верхняя Волга	Средняя Волга	Нижняя Волга
Мордовия	–	0,7752	0,6857	0,3028
Верхняя Волга	0,7752	–	0,6383	0,3043
Средняя Волга	0,6857	0,6383	–	0,3852
Нижняя Волга	0,3028	0,3043	0,3852	–

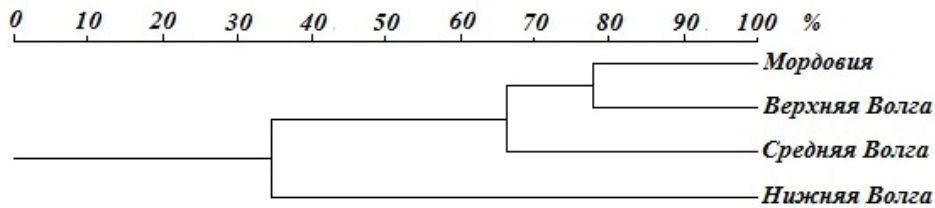


Рис. 2. Сходство фаун высших разноусых чешуекрылых регионов

Из матрицы видно, что фауна Macroheterocera Мордовии в меньшей степени сходна с фауной Средней Волги ($K_jf = 0,68$). Это объясняется более южным географическим положением Самарской области и преобладанием лесостепей и степей, которые и определяют фауну разноусых чешуекрылых.

Соответственно наименьший коэффициент сходства фауны Macroheterocera республики

($K_jf = 0,30$) прослеживается с фауной Нижней Волги. Объясняется это аридным климатом Астраханской области, где количество видов сокращается, кроме того, фауна носит ксерофильный характер.

Таксономический анализ фауны разноусых чешуекрылых Мордовии выявил 5 ведущих семейств (табл. 3), к которым относятся 99 видов (84,6%) из 70 родов.

Таблица 3

Ведущие семейства в фауне разноусых чешуекрылых Мордовии

Семейство	Количество видов	% от фауны	Количество родов	% от фауны
1. Lasiocampidae	13	11,1	9	10,6
2. Sphingidae	17	14,5	13	15,3
3. Notodontidae	25	21,4	16	18,8
4. Lymantriidae	13	11,1	9	10,6
5. Arctiidae	31	26,5	23	27,1

Доминирование этих семейств объясняется влиянием в большей степени лесной природной зоны, с которой связано подавляющее число видов, являющиеся дендрофагами и тамнофагами. В меньшей степени фауну разноусых чешуекрылых Мордовии формирует лесостепь.

Экологическое распределение разноусых чешуекрылых Республики Мордовия

В ходе нашей работы было проанализировано экологическое распределение 117 видов чешуекрылых (табл. 4).

Мезофилы являются крупнейшей среди экологических групп (81 вид – 69,2%) (см. табл. 4). Ведущее место занимают семейства Thyatiridae, Drepanidae, Endromidae, Saturniidae, Syntomidae.

Большинство мезофилов являются дендрофагами, тамнофагами и переходными между ними формами. Трофически гусеницы этой группы связаны с растениями разных семейств древесно-кустарниковой растительности Rosaceae, Betulaceae, Salicaceae, Fagaceae и преимущественно являются полифагами. Хортофаги встречаются в меньшем количестве и в основном это тамнохортофаги, которые дополнительно развиваются на кустарниках.

Эврибионты. В эту группу входят 20 видов (17,1%), встречающиеся практически во всех биотопах. Ведущее место занимают бражники, хохлатки и коконопряды. Среди представителей этой группы встречаются виды, развитие которых происходит на древесно-кустарниковой расти-



Таблица 4

**Таксономический состав экологических групп Macroheterocera фауны Мордовии,
% от общего числа изученных видов**

Семейство	Экологическая группа				
	Гигрофилы	Мезофилы	Ксерофилы	Эврибионты	Мигранты
1. Thyatiridae	–	100,0	–	–	–
2. Drepanidae	–	100,0	–	–	–
3. Lasiocampidae	–	61,5	15,1	23,1	–
4. Endromidae	–	100,0	–	–	–
5. Saturniidae	–	100,0	–	–	–
6. Lemoniidae	–	50,0	50,0	–	–
7. Sphingidae	–	58,8	–	29,4	11,8
8. Notodontidae	–	76,0	–	24,0	–
9. Lymantriidae	15,1	69,2	–	15,1	–
10. Arctiidae	–	58,1	29,0	12,9	–
11. Syntomidae	–	100,0	–	–	–
Macroheterocera	2/1,7%	81 /69,2%	12/ 10,2 %	20/ 17,1%	2/1,7%

тельности, как и хортофаги, при этом первые преобладают. Как правило, по широте пищевой специализации большая часть является полифагами.

Ксерофилы. Третья по величине группа (10,2%), в которой ведущими семействами являются Lemoniidae и Arctiidae. Среди ксерофилов преобладают хортофаги, развитие которых идёт на растениях семейств Compositae, Plantaginaceae, Fabaceae, Poaceae, меньше тамнохортофагов и лишенофагов. По широте пищевой специализации это в большинстве своём полифаги.

Гигрофилы и мигранты составляют по 1,7%. В группе гигрофилов выделены 2 вида *Laelia coenosa* и *Leucoma salicis* из семейства Lymantriidae. Развитие этих видов происходит как на древесно-кустарниковой (Salicaceae), так и на травянистой (Cyperaceae) растительности.

Среди мигрантов также выявлено 2 вида *Acherontia atropos* и *Agrius convolvuli* из семейства Sphingidae. Развиваются на травянистой растительности семейств Solanaceae и Convolvulaceae.

Исходя из анализа экологических групп можно выявить один крупный комплекс лесных мезофилов, другие занимают подчинённое положение. Такой результат говорит о том, что фауну Macroheterocera Мордовии формирует лесная зона и в меньшей – лесостепная и степная.

**Фенологические особенности
Macroheterocera Мордовии**

Сезонность в жизни насекомых связана с абиотическими и биотическими факторами. Изменения фенологии большинства видов чешуекрылых обусловлены климатическими изменениями и связаны также с жизнью растений [29].

Ввиду географического положения Мордовии в умеренном поясе, на её территории чётко прослеживаются четыре времени года [17]. Изменение условий по сезонам отражается в особенностях фенологии, циклах развития, числе поколений, пищевых связях гусениц.

Исходя из данных климатологии [17, 19, 20] республики, а также сезонных особенностей наиболее широко распространённых объектов флоры и фауны была составлена фенологическая схема изученной территории.

1. Фенологическая зима (третья декада ноября – первая декада марта, продолжительность 120 дней). Устанавливаются низкие температуры, средние температуры от -5° до -14° °C. Абсолютный минимум до -44° °C. Осадки выпадают преимущественно в виде снега, снежный покров держится всю зиму. Разноусые чешуекрылые находятся в состоянии диапаузы в основном на стадии куколки или яйца.

2. Фенологическая весна (первая декада марта – середина мая, продолжительность 70 дней). Возрастает среднесуточная температура от -5° °C до $+13^{\circ}$ °C. Осадки могут выпасть как в виде снега, так и в виде дождя. В середине весны разрушается снежный покров, в реках поднимается уровень воды, затем наблюдается ледоход и половодье. В конце апреля – мае распускается дуб, начинает цвести черёмуха. В лесостепных ландшафтах все природные процессы протекают быстрее, чем в лесных. Ранневесенних Macroheterocera отмечено не было. Первые разноусые чешуекрылые появляются в апреле. Средневесенняя фенологическая группа включает 6 видов из семейств Lasiocampidae, Endromidae,



Notodontidae. Поздневесенняя фенологическая группа также является переходной в следующий период. Характерные виды в это время: *Macrothylacia rubi*, *Phyllodesma tremulifolium*, *Hyloicus pinastri*, *Mimas tiliae*, *Cerura vinula* и др. Заканчивается лёт средневесенних видов *Endromis versicolora*, *Odontosia carmelita*.

3. Фенологическое лето (третья декада мая – середина сентября, продолжительность 120 дней). Среднесуточная температура возрастает и переваливает за +15 °С. Абсолютный максимум достигает +39 °С. Осадки выпадают в виде дождя, которые возрастают в июне – июле. Наиболее постоянной является малооблачная погода и погода с дневной облачностью. В конце июня большинство видов растений плодоносят. Цветущие виды трав сменяют друг друга. В этот период наблюдается вылет 107 видов Macroheterocera, из которых 45 составляют переходную подгруппу предыдущего периода. Пик лёта наблюдается в конце мая – начале июля. К августу

количество видов уменьшается, в этот период вылетают виды, имеющие вторую генерацию (*Clostera pigra*, *Pheosia tremulae*, *Pheosia gnoma*), моновольтинные находятся на стадии яйца или гусеницы.

4. Фенологическая осень (середина сентября – третья декада ноября, продолжительность 55–60 дней). Среднесуточная температура понижается. Количество осадков по сравнению с летом уменьшается, сначала они выпадают в виде дождя, затем в виде снега, в начале осени осадков обычно выпадает меньше. В октябре температура понижается до 0 °С и ниже. Однолетние растения отмирают, деревья сбрасывают листву. Лёт большинства разноусых чешуекрылых заканчивается. В этот период было отмечено 2 вида – *Lemonia dumi* и *Ptilophora plumigera*. Остальные виды в это время пребывают в состоянии куколки, яйца или гусеницы.

Динамика лёта разноусых чешуекрылых Мордовии представлена на рис. 3.

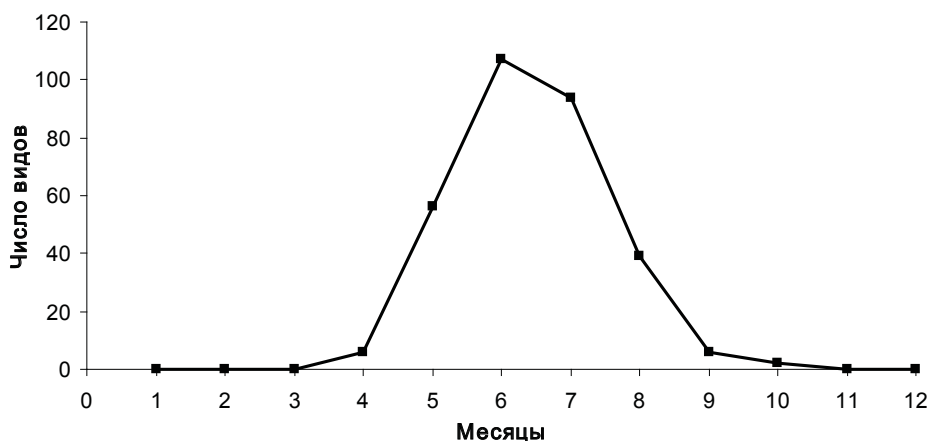


Рис. 3. График динамики лёта Macroheterocera Мордовии по месяцам

На графике видно, что лёт Macroheterocera начинается в апреле. Пик приходится на конец мая – июль, затем количество видов уменьшается и заканчивается лёт в середине октября. Среди изученных видов не был отмечен вылет во время зимних оттепелей.

Характеристикой сезонного развития является число поколений в год. По числу поколений принято различать моновольтинные, бивольтинный, поливольтинные виды и многолетнее развитие [39, 40].

Среди представителей Macroheterocera Мордовии были выделены два типа генераций: моновольтинность и бивольтинность.

В одном поколении на территории республики развиваются 81,2% разноусых чешуекрылых. У большинства моновольтинных видов развитие

гусениц приходится на середину лета – начало осени. Этот период характеризуется наибольшим наращиванием растительной массы и соответственно большей кормовой базой. В это время развиваются гусеницы большинства представителей семейств Notodontidae, Lymantriidae, Arctiidae, Lasiocampidae, Sphingidae и других. Весной и до середины лета они пребывают в состоянии имаго. В меньшей степени распространены виды, развитие гусениц которых происходит осенью, затем у них наступает зимняя диапауза и развитие возобновляется весной – в начале лета. Такой цикл развития прослеживается преимущественно у видов семейства Arctiidae, но также отмечается у представителей Notodontidae, Lymantriidae, Lasiocampidae. Стадия куколки у большей части моновольтинных Macroheterocera



протекает с конца лета по весну следующего года. К таковым можно отнести некоторые виды семейств Sphingidae, Saturniidae, Notodontidae. У другой части видов (некоторые представители семейств Lasiocampidae, Arctiidae, Lemoniidae) стадия куколки отмечается в начале и середине лета. Имаго у изученных видов преимущественно наблюдается в конце весны – середине лета, когда начинает цвести большинство видов растений. У других видов (*Lemonia taraxaci*, *Lemonia dumii*) оно появляется в конце лета – осенью или же весной (*Endromis versicolora*, *Eudia pavonia*, *Eriogaster lanestris*). Как правило, это бабочки, у которых не развиты ротовые органы, и в стадии имаго они не питаются.

В развитии моновольтинных видов большое значение имеют пищевые ресурсы, а также климатические условия местности.

Две генерации отмечены у 18,8% Macroheterocera Мордовии. Характерная черта бивольтинного развития проявляется в смещении второй генерации на конец лета – начало осени. Вероятно, эта особенность связана с тем, что развитие гу-

сеницы и куколки приходится на наиболее благоприятные условия (как в температурном, так и в пищевом отношении).

Питание Macroheterocera Мордовии

При анализе особенностей питания Macroheterocera Мордовии были отмечены виды, питающиеся веществами растительного происхождения. В зависимости от субстрата выделены лихенофаги, бриофаги и фитофаги.

К лихенофагам относятся 12 видов из семейства Arctiidae, что составляет 10,3%.

Среди бриофагов выделен 1 вид – *Thumata senex*, что составляет 0,9% от фауны. Также этот вид может питаться как лихенофаг.

В группу фитофагов были включены 104 вида (88,9%), питающиеся высшими сосудистыми растениями.

По питанию теми или иными жизненными формами фитофаги Macroheterocera Мордовии были разделены на дендрофагов, тамнофагов, хортофагов и переходные между ними группы, отдельно выделены лихенофаги и бриофаги (табл. 5).

Таблица 5

Распределение Macroheterocera Мордовии по приуроченности к главным жизненным формам растений, %

Семейство	ДФ	ТФ	ХФ	ДФ	ТХФ	ДФХФ	ЛФ	БФ
1. Thyatiridae	33,3	16,7	–	50,0	–	–	–	–
2. Drepanidae	80,0	–	–	20,0	–	–	–	–
3. Lasiocampidae	23,1	–	15,1	38,5	7,7	15,1	–	–
4. Endromidae	100,0	–	–	–	–	–	–	–
5. Saturniidae	50,0	–	–	50,0	–	–	–	–
6. Lemoniidae	–	–	100,0	–	–	–	–	–
7. Sphingidae	35,6	5,9	52,9	5,9	–	–	–	–
8. Notodontidae	48,0	–	–	52,0	–	–	–	–
9. Lymantriidae	15,4	–	7,7	46,2	7,7	23,1	–	–
10. Arctiidae	–	–	38,7	–	16,1	6,5	35,5	3,2
11. Syntomidae	–	–	100,0	–	–	–	–	–
Macroheterocera	26,5	0,9	23,9	26,5	6,0	6,0	9,4	0,9

Основную массу видов составляют дендрофаги, дендротамнофаги (по 26,5%) и хортофаги (23,9%). Такое соотношение этих групп объясняется характером растительного покрова республики, где присутствует как древесно-кустарниковая, так и травянистая растительность. Небольшой процент остальных групп связан, прежде всего, с широтой пищевой специализации видов.

По широте пищевой специализации разноусые чешуекрылые были разделены на монофагов, олигофагов и полифагов.

Среди изученных групп доминируют поли-

фаги (71,8%). Полифагия преобладает почти во всех семействах и в особенности ярко выражена у видов Drepanidae, Saturniidae, Syntomidae (по 100,0%), а также Lymantriidae (92,3%), Arctiidae (90,3%) и Lasiocampidae (84,6%) (табл. 6).

В меньшей степени встречаются олигофаги (21,4%). В основном они представлены в семействах Endromidae (100,0%) и Thyatiridae (66,7%). Монофаги занимают меньшую часть (6,8%) среди изученных видов. Преимущественно это представители семейств Sphingidae (17,6%) и Notodontidae (12,0%).



Таблица 6

Степень широты пищевой специализации разноусых чешуекрылых Мордовии, %

Семейство	Монофаги	Олигофаги	Полифаги
1. Thyatiridae	–	66,7	33,3
2. Drepanidae	–	–	100,0
3. Lasiocampidae	7,7	7,7	84,6
4. Endromidae	–	100,0	–
5. Saturniidae	–	–	100,0
6. Lemoniidae	–	50,0	50,0
7. Sphingidae	17,6	35,3	47,1
8. Notodontidae	12,0	36,0	52,0
9. Lymantriidae	–	7,7	92,3
10. Arctiidae	3,2	6,5	90,3
11. Syntomidae	–	–	100,0
Macroheterocera	6,8	21,4	71,8

Таким образом, среди разноусых чешуекрылых Мордовии были отмечены виды, питание которых проходит исключительно веществами растительного происхождения.

Выводы

1. По таксономическому разнообразию фауна разноусых чешуекрылых Мордовии сходна с фауной Верхней Волги, что объясняется присутствием на территории республики массивов старовозрастных лесов таёжного типа.

2. На территории Мордовии преобладает один крупный комплекс лесных мезофилов, другие занимают подчинённое положение.

3. Лёт Macroheterocera Мордовии начинается в апреле. Пик приходится на конец мая – июль, затем количество видов уменьшается и заканчивается лёт в середине октября.

4. На территории республики преобладают моновольтинные виды (81,2%), бивольтинные занимают подчинённое положение (18,8%).

5. По питанию теми или иными жизненными формами растений в Мордовии почти в равной степени преобладают виды, питающиеся древесно-кустарниковой и травянистой растительностью и являющиеся в большинстве своём полифагами.

Список литературы

1. Сусарев С. В., Аникин В. В. Состояние изученности фауны разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) Республики Мордовия // XIV съезд Русского энтомологического общества. СПб., 2012. С. 417.
2. Попов В. П. Насекомые (список бабочек) // Справочная книга Пензенской губернии на 1901 год. Пенза, 1901. Т. 2. С. 39.

3. Редикорцев В. В. Материалы к энтомофауне Мордовского государственного заповедника // Фауна Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. М., 1938. С. 137–146.
4. Нисмерчук С. М. Список видов насекомых, зарегистрированных в период с конца лета и осени // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск : Пушга, 2011. Вып. VIII. С. 84–108.
5. Плавильщиков Н. Н. Список видов насекомых, найденных на территории Мордовского государственного заповедника // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск, 1964. Вып. 2. С. 105–134.
6. Ручин А. Б. Список видов насекомых Национального парка «Смольный» // Научные труды Национального парка «Смольный». Саранск ; Смольный, 2008. Вып. 1. С. 151–181.
7. Ручин А. Б., Курмаева Д. К. Современное состояние некоторых редких видов насекомых Республики Мордовия // Изв. ДГПУ. Естественные и точные науки. 2008. № 4. С. 71–75.
8. Алмазова М. Н. Главнейшие вредители и болезни сельскохозяйственных культур в Мордовии. Саранск, 1949. 54 с.
9. Бондаренко Н. В. Видовой состав фауны насекомых и размножение вредителей леса Мордовского заповедника в 1948 году // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск, 1964. Вып. 2. С. 81–104.
10. Анциферова Т. А., Добросмыслов П. А. К вопросу вредоносности гороховой плодожорки // Эколого-фаунистические связи некоторых групп беспозвоночных и позвоночных животных (Сер. зоолог.). Саранск, 1966. С. 82–85.
11. Анциферова Т. А., Добросмыслов П. А. Энтомофауна вико-овсяно-фацелиевых и вико-овсянных смесей в Мордовской АССР // Эколого-фаунистические связи некоторых групп беспозвоночных и позвоночных животных (Сер. зоолог.). Саранск, 1966а. С. 64–81.
12. Добросмыслов П. А., Макаров А. Т., Баранова О. Б. Влияние основных паразитов на численное снижение



- молей чехлоносок // Экологические комплексы и их зависимости от природных и культурных факторов. Саранск, 1970. С. 115–120.
13. Добросмыслов П. А. Эффективность нектароносов и их смесей в биологической защите сада совхоза «Атемарский» от вредителей // Материалы 1 науч. конф. по проблемам фауны, экологии, биоценологии и охраны животных Присурья. Саранск, 1971. С. 21–23.
 14. Антонова Е. М. К познанию фауны и экологии бабочек пядениц (Geometridae, Lepidoptera) Мордовского заповедника // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. Саранск, 1974. Вып. 6. С. 121–133.
 15. Сусарев С. В. Изученность фауны разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) Мордовии // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов, 2013. Вып. 2. С. 32–39.
 16. Мильков Ф. Н. Среднее Поволжье. Физико-географическое описание. М., 1953. 262 с.
 17. Ямашкин А. А. Физико-географические условия и ландшафты Мордовии. Саранск, 1998. 156 с.
 18. Сосудистые растения Республики Мордовии (конспект флоры) / под ред. Т. Б. Силаевой. Саранск, 2010. 352 с.
 19. Климатологический справочник СССР / Гл. упр. Гидрометеослужбы при Совете Министров СССР; Упр. гидрометеослужбы центр. обл.; Моск. гидрометеорол. обсерватория. Горький, 1968. Вып. 29, ч. 1. Температура воздуха. 391 с.
 20. Климатологический справочник СССР / Гл. упр. Гидрометеослужбы при Совете Министров СССР; Упр. гидрометеослужбы центр. обл.; Моск. гидрометеорол. обсерватория. Горький, 1969. Вып. 29, ч. 2. Атмосферные осадки. 762 с.
 21. Фасулати К. К. Полевое изучение наземных беспозвоночных : учеб. пособие для ун-тов. 2-е изд. М., 1971. 424 с.
 22. Определитель насекомых Дальнего Востока России / Ручейники и чешуекрылые. Т. V, ч. 2. Владивосток, 1999. 671 с.
 23. Определитель насекомых Дальнего Востока России // Ручейники и чешуекрылые. Т. V, ч. 3. Владивосток, 2001. 621 с.
 24. Определитель насекомых Дальнего Востока России // Ручейники и чешуекрылые. Т. V, ч. 4. Владивосток, 2003. 688 с.
 25. Татаринов А. Г., Седых К. Ф., Долгин М. М. Высшие разноусые чешуекрылые // Фауна европейского Северо-Востока России. Высшие разноусые чешуекрылые. Т. VII, ч. 2. СПб., 2003. 223 с.
 26. Изерский В. В. Бомбикоидные чешуекрылые и хохлатки Сибири и Дальнего Востока. Киев, 1999. 160 с.
 27. Герасимов А. М. Гусеницы // Фауна СССР. Насекомые чешуекрылые. Т. 1, вып. 2. М.; Л., 1952. 338 с.
 28. Лавров С. Д. Наши гусеницы. Экскурсионный определитель главнейших родов и некоторых видов гусениц европейской части СССР и отчасти Сибири. М., 1938. 137 с.
 29. Чернышев В. Б. Экология насекомых. М., 1996. 304 с.
 30. Аникин В. В. Экологический обзор чешуекрылых (Lepidoptera) Нижнего Поволжья. II // Энтомологическое обозрение. 1999. 4. LXXVIII. С. 815–824.
 31. Ямашкин А. А. Географический атлас Республики Мордовия. Саранск, 2012. 204 с.
 32. Комаров Д. А. Материалы к современной фауне высших разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Heterocera) Волгоградской области. I. Bombyces & Sphinges // Самарская Лука : бюл., 2002. № 12. С. 309–312.
 33. Белова Н. А. Особенности лёта высших разноусых чешуекрылых (Lepidoptera, Metaheterocera) Байкальского заповедника в 2008 г // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2009. Т. 18, № 4. С. 177–179.
 34. Усков М. В., Свиридов А. В., Антонова Е. М. Лепидоптерофауна Владимирской области Разноусые чешуекрылые северной части Мещёры Владимирской области (Lepidoptera, Macroheterocera) : аннотированный список видов. Владимир, 2000. Вып. 1. 40 с.
 35. Большаков Л. В. Разноусые чешуекрылые Тульской области (Lepidoptera: Sphingidae, Saturniidae, Endromidae, Lemoniidae, Lasiocampidae, Arctiidae): Региональный хоролого-экологический и зообиологический анализ (с привлечением данных по соседним областям). Тула, 2000. 72 с.
 36. Большаков Л. В., Тальяк Р. Е. К фауне разноусых чешуекрылых (Lepidoptera : Metaheterocera excl. Geometridae, Noctuidae s.l.) Нижегородской области // Эверсмания. Энтомологические исследования в России и соседних регионах. 2009. Вып. 19–20. С. 56–80.
 37. Большаков Л. В. К фауне высших разноусых чешуекрылых (Lepidoptera: Metaheterocera excl. Geometridae, Noctuidae) Центра Европейской России (в пределах Тульской и сопредельных областей) // Изв. Харьк. энтомол. о-ва. 2004 (2005). Т. XII, вып. 1–2. С. 133–145.
 38. Aisleitner U. Die Spinner und Schwärmer des Furschtentums Leichtenstein : (Lepidoptera : Bombycides et Sphinges sensu classico). Vaduz : Amtlicher Lehrmittelverl, 2001. 170 p.
 39. Фалькович М. И. О пищевых связях пустынных чешуекрылых (Lepidoptera) в Средней Азии // Доклады на XXI ежегодных чтениях памяти Н. А. Холодковского. Л., 1969. С. 53–88.
 40. Богунова А. А. Трофические связи гусениц листовёрток (Lepidoptera, Tortricidae) Нижнего Приамурья // Чтения памяти А. И. Куренцова. 2010. Вып. XXI. С. 91–98.

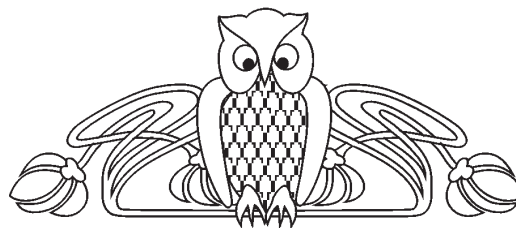


УДК 543

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВИНЦА В ПОЧВАХ г. САРАТОВА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

Р. К. Чернова, Е. С. Погорелова, И. И. Паращенко, Н. В. Агеева

Саратовский государственный университет
E-mail: chernov-ia@yandex.ru, jewel89@mail.ru



Определено содержание свинца в поверхностных горизонтах вдоль пяти автомобильных трасс четырех районов г.Саратова (Октябрьский, Заводской, Ленинский, Кировский) методом рентгенофлуоресцентного анализа. Для калибровки рентгенофлуоресцентного анализатора на свинец был использован метод добавок.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, свинец, метод добавок.

The Lead Determination in Saratov Soil By XRF

R. K. Chernova, E. S. Pogorelova,
I. I. Parashenko, N. V. Ageeva

The lead content in the surface layers along five highways of four districts of Saratov (Oktjabr'skiy, Zavodskoy, Leninskiy, Kirovskiy) by X-ray fluorescence analysis was detected. The addition method was used for the calibration of X-ray fluorescence analyzer.

Key words: X-ray fluorescence analysis, lead, addition method.

Введение

Загрязнение окружающей природной среды является негативным побочным результатом хозяйственной деятельности человека. Загрязнение свинцом природной среды происходит преимущественно металлургическими предприятиями и транспортными средствами. Ежегодные техногенные выбросы составляют 400 000 т/год [1]. Свинец имеет не только техногенное, но и природное рассеяние в почвах. Природные запасы свинца составляют 100 млн т. Из этого естественного источника в окружающую среду ежегодно поступает 210 тыс. т металла в виде силикатной пыли, вулканических газов, морских аэрозолей, метеоритной пыли. Свинец адсорбируется, главным образом, поверхностью глинистых частиц, органическими соединениями, оксидами марганца, гидрооксидами железа, алюминия. Среди всех тяжелых металлов свинец менее подвижен, что подтверждается низким его содержанием в почвенном растворе. Для всех почв, включая и природные ландшафты, наблюдается аккумуляция свинца в верхнем гумусовом горизонте [2–5].

При проведении хозяйственной деятельности необходимо учитывать уже имеющееся

загрязнение почвы, природных вод свинцом и его влияние на здоровье человека [6, 7]. Свинец при определенном уровне накопления способен поражать систему кроветворения, нервную систему, печень, почки. Хронические отравления свинцом проявляются в виде слабости, малокровия, кишечных колик, нервных расстройств. Особенно опасны скрытые хронические отравления свинцом у детей, проявляющиеся в виде неврологических расстройств, нарушений психомоторики и децентрации внимания [8]. В связи с этим важное значение приобретает факт наличия информации об уровнях загрязнения почв.

Для решения таких задач одним из эффективных методов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который успешно применяется для количественного определения содержания большого числа элементов в различных типах горных пород, почвах, отложениях и растительных материалах [9–11]. Успешному применению метода РФА способствует хорошо разработанная теория, а также наличие автоматизированных аналитических систем на основе многоканальных и сканирующих спектрометров, оснащённых вычислительными комплексами. Существенным преимуществом метода является его экспрессность: анализ образца почвы занимает несколько минут [12].

В настоящей работе приведены результаты определения валового содержания свинца вдоль 5 наиболее загруженных трасс г. Саратова. Применен метод добавок для установления калибровочных зависимостей и расчета пользовательского фактора для свинца на рентгенофлуоресцентном анализаторе Innov-X серии X-5000.

Методы

Точечные пробы отбирали методом конверта с пробных площадок 1 м², следя за тем, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для исследуемых почвенных горизонтов. При этом из точек контролируемого элементарного участка (или каждой рабочей пробоотборной площадки) отбирали 5 образцов почв по методу «кон-



верта» с длиной стороны квадрата от 2 до 5–10 м. Из точек контролируемого элементарного участка (вдоль исследуемой автотрассы) брали 30 образцов почвы. Отбирали пробы гумусового горизонта с глубины около 5 см и поверхностного слоя (0–2.5 см). Из каждой точки отбирали около 0.2 кг почвы. Масса объединенной пробы составляла 1 кг. Из почвы удаляли инородные включения (корни растений, камни, стекло и т.п.), распределяли тонким слоем на бумаге, высушивали на рассеянном свете в хорошо вентилируемом помещении до воздушно-сухого состояния. Отобранные образцы почв механически измельчали, затем просеивали через сито диаметром 1 мм. Просушенную почву растирали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с круглыми отверстиями диаметром 1–0.2 мм. Для приготовления лабораторного образца почвы объемом 0.1 кг пробу сокращали методом квартования. Измельченные пробы хранили в бумажных конвертах [13, 14].

Введение навески соли свинца в пробу почвы по методу добавок проводилось следующим образом: навеску высушенной, протертой и просеянной почвы взвешивали на предметном стекле, помещали в фарфоровую ступку, добавляли навеску нитрата свинца $Pb(NO_3)_2$ и тщательно перетирали полученную смесь фарфоровым пестиком

в течение 5 мин. Навеска почвы с добавкой соли свинца должна составлять не менее 6 г, так как слой подготовленного материала в кювете должен быть не менее 15 мм. Следует обратить внимание на тщательность перетирания почвы с навеской соли, так как однородность образца сильно влияет на результаты анализа. Подготовленные образцы количественно переносили в стандартные кюветы с майларовской пленкой.

Исследования образцов почв проводились на рентгенофлуориметре Innov-X серии X-5000 с кремниевым дрейф-детектором: рентгеновский сигнал 200.000 имп./с; энергетическое разрешение 140–150 эВ; отношение сигнал/фон 6500:1. Рентгеновская трубка 10 Вт/ 50 кэВ. В режиме «ПОЧВА» диапазон пределов обнаружения от единиц ppm до 10 000 ppm [15].

Результаты и их обсуждение

Для внесения поправок на матричные эффекты нами была проведена калибровка рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серии X-5000 на свинец методом добавок и калибровочного графика с целью установления пользовательского фактора. Добавка нитрата свинца в пробу почвы составляла 30–50 ppm от общей массы системы почва+навеска (табл. 1).

Таблица 1

Масса почвы и добавки соли свинца в образец почвы «Кировский район, грунтовый слой»

№ пробы	Масса почвы, г	Масса навески соли $Pb(NO_3)_2$, г	Процентное содержание Pb в добавке к почве, ppm
1	6,0462	0	0
2	6,0466	0,0004	41
3	6,0468	0,0006	62
4	6,0473	0,0011	114
5	6,0477	0,0015	155
6	6,0480	0,0018	186

Массовую долю свинца рассчитывали по следующей формуле:

$$w(Pb) = \frac{m_{\text{соли}} \cdot W_{Pb} \cdot W_{\text{осн. в-ва}}}{m_{\text{почва+навеска}}} 100\%$$

где $w(Pb)$ – массовая доля свинца в анализируемой почве, ppm; $m_{\text{соли}}$ – масса добавки нитрата свинца в почву, г; m_{Pb} – массовая доля свинца в соли $Pb(NO_3)_2$, доли; $m_{\text{осн. в-ва}}$ – содержание основного вещества в соли $Pb(NO_3)_2$, доли; $m_{\text{почва+навеска}}$ – масса системы почва+навеска, г.

Перед определением содержания свинца в пробах почвы прибор стандартизировали по стандартному образцу в виде монеты и проводили предварительный анализ стандартных образцов, входящих в комплект прибора [15]. Условия

анализа образцов почв на содержание свинца: 2 луча (первый и второй), время анализа 80 с (спектр свинца виден как основной на 1-м луче, и как дополнительный на 2-м луче). По разности содержания свинца в почвах с добавкой и без добавки находили добавленное содержание свинца в навеску почвы (табл. 2).

На рис. 1 представлен пример градуировочной зависимости для определения пользовательского фактора, т.е. для калибровки прибора на свинец, где по оси абсцисс откладывали концентрацию добавки соли нитрата свинца в пробу почвы, найденную рентгенофлуоресцентным методом (см. табл. 2), а по оси ординат – рассчитанную концентрацию добавки $Pb(NO_3)_2$ (см. табл. 1).



Таблица 2

**Анализ образцов почвы «Кировский район, грунтовый слой»
на рентгенофлуоресцентном анализаторе Innov X-5000;
условия анализа: 2 луча, время анализа 80 с ($n = 4, P = 0,95$)**

№ пробы	$\overline{C(Pb)}$ в пробе почвы, ppm	Найдено на РФА; ($C_1 - C_1$), ppm	Введено добавки, ppm	Погрешность, %
1	28±6	–	–	–
2	71±14	43	41	4,9
3	91±16	63	62	1,6
4	138±16	110	114	3,5
5	172±32	144	155	7,1
6	197±40	169	186	9,1

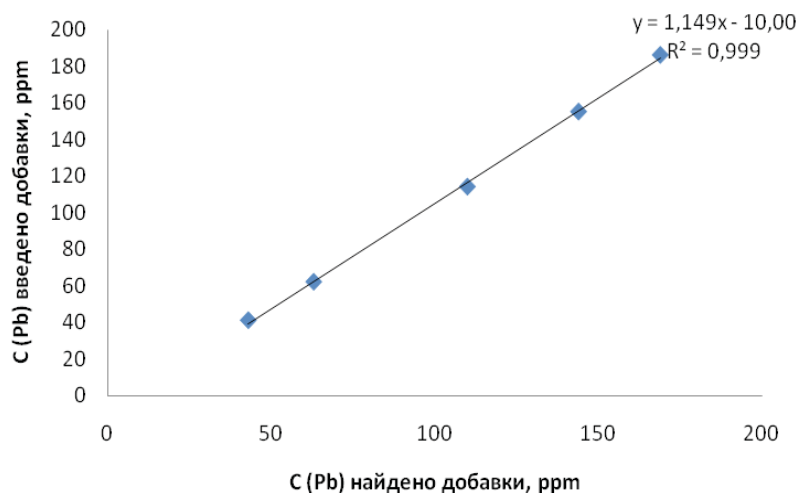


Рис. 1. Зависимость концентрации введенной добавки свинца от концентрации найденной добавки свинца в пробу почвы «Кировский район, грунтовый слой»

По тангенсу угла наклона градуировочного графика находили значения пользовательского фактора. По результатам серии экспериментов было получено среднее значение пользовательского фактора для свинца: $\overline{F} = 1,049 \pm 0,24$; относительная погрешность измерений составила 9,3%.

Правильность определения свинца контролировали методом «введено–найдено» (см. табл. 2). Погрешность определения свинца методом рентгенофлуоресцентного анализа составила не более 9,2%. Заявленная в инструкции по эксплуатации прибора Innov-X серии X-5000 погрешность составляет не более 20%.

Были проанализированы образцы придорожных участков почв с учетом пользовательского фактора для определения валового содержания свинца вдоль 5 наиболее загруженных трасс г. Саратова: проспекта 50 лет Октября (Ленинский район), Новоастраханского шоссе (Заводской район), улицы Танкистов (Кировский район), улицы Чернышевского (Заводской и Октябрьский райо-

ны), улицы Рабочая (Октябрьский и Фрунзенский районы). На всей протяженности исследуемых дорог выбраны по 15 мест, на которых был произведен отбор проб. В качестве примера на рис. 2 приведена карта отбора проб почв в Кировском районе. Всего составлено 5 карт. Результаты анализа образцов почв представлены в табл. 3 и на рис. 3.

В соответствии с Гигиеническими нормативами (ГН 2.1.7.2041-06) принятой в России предельно допустимой концентрацией (ПДК) свинца в почве населенных пунктов является 32 мг/кг [16]. По степени опасности в санитарно-эпидемиологическом отношении почвы населенных мест могут быть разделены на следующие категории по уровню загрязнения: чистая (от фона до ПДК), допустимая (от 1 до 2 ПДК), опасная (от 2 до 5 ПДК) и чрезвычайно опасная (>5 ПДК). Учитывая эти требования, на сделанных в ходе исследования картах районов г. Саратова, отмечались следующие уровни загрязнения почв: допустимый (80%) и опасный (20%).

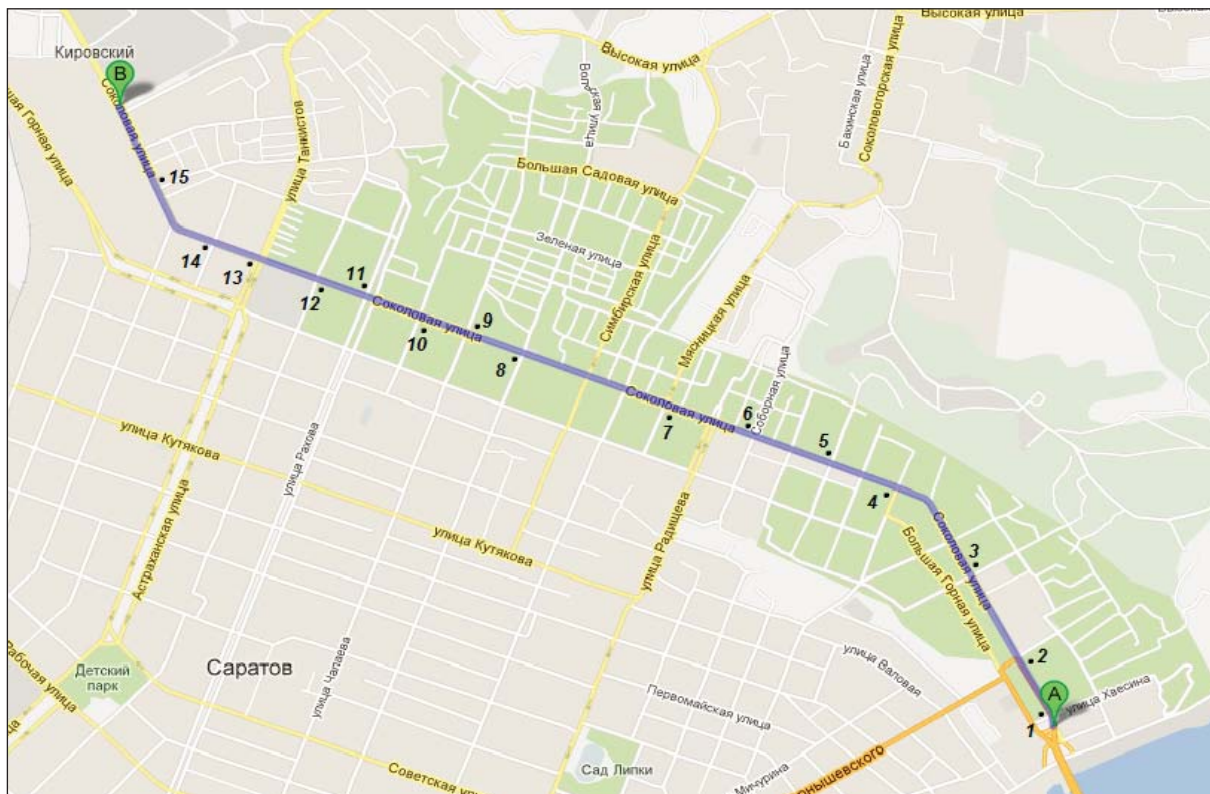


Рис. 2. Места отбора проб почв в Кировском районе г. Саратова

Таблица 3

Результаты определения свинца в придорожных участках почв г. Саратова методом рентгенофлуоресцентного анализа ($n = 4, P = 0.95$)

№	Район г. Саратова	Место отбора пробы	$\bar{C}_{Pb} \pm \Delta C$, мг/кг	S_r , %
1	Октябрьский	Ул. Рабочая / ул.Радищева	43±5 43±10*	12.4 23.1
2	Октябрьский	Ул. Рабочая / ул. М.Горького	32±6 42±10*	15.8 15.2
3	Заводской	Новоастраханское шоссе / ул. Маркина	42±7 45±14*	10.5 12.7
4	Заводской	Новоастраханское шоссе / ул. Крымская	46±7 45±10*	11.5 21.6
5	Ленинский	Трофимовский мост	106±16 155±29*	14.7 17.6
6	Ленинский	Проспект 50 лет Октября / ул. Международная	44±16 52±9*	23.1 13.4
7	Заводской	Ул. Чернышевская / ул. Верхняя	53±6 54±15*	9.4 18.3
8	Октябрьский	Ул. Чернышевская / ул. Новоузенская	48±12 42±2*	14.6 6.7
9	Кировский	Ул. Танкистов / ул. Магнитная	75±3 67±6*	8.9 19.3
10	Кировский	Ул. Танкистов / ул. Соколова	79±3 33±2*	7.1 11.3

Примечание. * – отбор пробы произведен с глубины почвенного покрова 5 см.

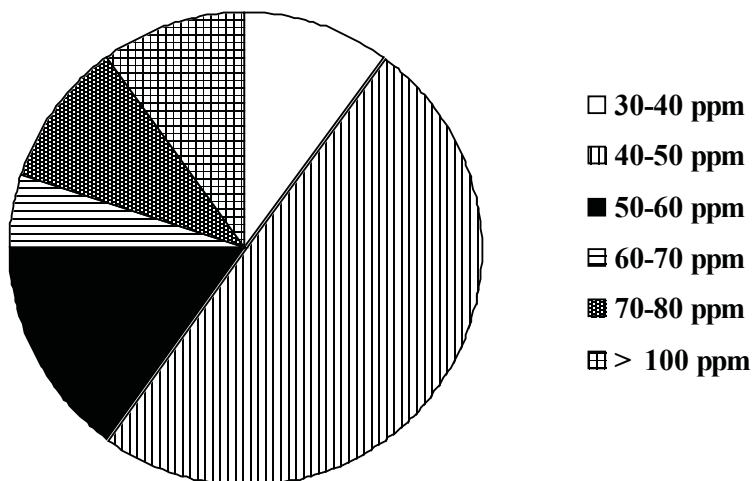


Рис. 3. Диаграмма содержания свинца в образцах почв придорожных участков г. Саратова

Известно, что наиболее опасные технологические выбросы от крупных промышленных источников загрязнения представлены преимущественно неорганическими металлсодержащими соединениями, которые накапливаются в верхних горизонтах почвы и включаются в природные и техногенные циклы миграции. Поэтому почвенный покров, а именно его верхние органогенные горизонты, служит индикатором техногенного загрязнения и представляет потенциальную экологическую опасность. При этом часто в почвах реализуются условия локальных полиметалльных загрязнений. Для их описания используется суммарный показатель загрязнения Z_c .

Суммарный показатель загрязнения – комплексный показатель, характеризующий степень загрязнения ассоциации элементов относительно фона, рассчитывается по формуле:

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_{C_i} - (n-1) = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{\phi i}} - (n-1),$$

где K_{C_i} – коэффициенты техногенной концентрации больше 1 (или 1,5); C_i – концентрация элемента в пробе; $C_{\phi i}$ – фоновая концентрация элемента (для свинца 14,9 мг/кг); n – число элементов с $K_c > 1$ (или 1,5) [17].

Оценка опасности загрязнения почв комплексом элементов по показателю Z_c проводится по оценочной шкале, градации которой разработаны на основе изучения состояния здоровья населения, проживающего на территориях с различным уровнем загрязнения почв:

- $Z_c < 16$ – допустимая, наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимум функциональных отклонений;

- $16 < Z_c < 32$ – умеренно опасная, увеличение общего уровня заболеваемости;

- $32 < Z_c < 128$ – опасная, увеличение общего уровня заболеваемости, числа часто болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционирования сердечно-сосудистой системы;

- $Z_c > 128$ – чрезвычайно опасная, увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин (увеличение случаев токсикоза при беременности, преждевременных родов, мертворождаемости, гипотрофий новорожденных) [17].

Суммарный показатель загрязнения почв свинцом для г. Саратова составил $Z_c = 58$, что входит в опасный уровень.

Выводы

Проведена калибровка рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серии X-5000 на свинец. Фактор пользователя составил $1,049 \pm 0,24$ (в инструкции на прибор заявлен $F = 1$), т.е. матрица придорожных участков почв не повлияла на результаты анализа.

Установлено, что содержание свинца в 80% почв придорожных участков г. Саратова относится к допустимому уровню, однако 20% составляют опасный уровень загрязнения, превышающий от 2 до 5 ПДК (Ленинский район – Трофимовский мост, Кировский район – пересечения ул. Танкистов с ул. Соколовой и ул. Магнитной). Опасный уровень загрязнения почв свинцом был подтвержден значением суммарного показателя загрязнения почв.

Список литературы

1. Минеев В. Г. Экологические проблемы агрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1988. 264 с.



2. Овчаренко М. М. Тяжелые металлы в системе почва–растение–удобрение. М. : ЦИНАО, 1997. С. 15–19.
3. Зырин Н. Г. Нормирование содержания тяжелых металлов в системе – почва–растение–удобрение // Химия в сельском хозяйстве. 1985. № 5. С. 45–48.
4. Сердюкова А. В., Зырин Н. Г. Свинец в почвах и растениях техногенного ландшафта // Научные труды. Химия – микроэлементы в почвах и современные методы их изучения / Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева. М., 1985. С. 16–20.
5. Воронаев В. Н., Старкина М. Б., Дубровина О. А. Содержание свинца в почвах локального агроэкологического мониторинга и его влияние на качество растениеводческой продукции // Вестн. Брянск. гос. сельскохозяйств. академии. 2009. Вып. 2. С. 1–5.
6. Колчанов Р. А., Колчанова Л. В., Габрук Н. Г. Сравнительный анализ выноса свинца из почвы растениями Белгородской области // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2008. Т. 7, № 7. С. 1–4.
7. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л. : Агропромиздат, 1987. 158 с.
8. Ильиных И. А. Экология человека : курс лекций. Горно-Алтайск : РИО ГАГУ, 2005. 77 с.
9. Афонин В. П., Гуничева Т. Н., Пискунова Л. Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1984.
10. Ревенко А. Г. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ природных материалов. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1994.
11. Ревенко А. Г. Proc. 1-st Intern. School on Contemporary Physics. Applied Nuclear Physics (Ulaanbaatar, Mongolia. 2000). Ulaanbaatar : University Press, 2002. P. 5–54.
12. Ревенко А. Г., Худоногова Е. В. Рентгенофлуоресцентное определение содержания неосновных и следовых элементов в различных типах горных пород, почв и отложений с использованием спектрометра S4 Pioneer // Укр. хим. журн. 2005. Т. 71, № 9–10. С. 39–45.
13. Чернова Р. К., Козлова Л. М., Белолитцева Г. М. Экологический мониторинг почв. Пробоотбор. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 69 с.
14. ОСТ 10-259-2000 Почвы. Рентгенофлуоресцентное определение валового содержания тяжелых металлов. М., 2010.
15. Инструкция по эксплуатации рентгенофлуоресцентного анализатора Innov-X серия X-5000. PN 101746 – Rev. 2. М., 2011. 96 с.
16. ГН 2.1.7.2041-06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве». М., 2010.
17. Ширкин Л. А. Рентгенофлуоресцентный анализ объектов окружающей среды. Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2009. 60 с.



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Агеева Наталья Валерьевна – студентка Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Алексеев Юрий Григорьевич – аспирант Ульяновского государственного педагогического университета. E-mail: spider1979@mail.ru

Амелин Василий Григорьевич – профессор кафедры химии Владимирского государственного университета, д-р хим. наук. E-mail: amelinvg@mail.ru

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Андросова Надежда Константиновна – профессор кафедры охраны недр и рационального природопользования Московского государственного открытого университета, канд. геол.-мин. наук. E-mail: ezhovamgou@gmail.com

Барышева Светлана Владимировна – доцент кафедры физической и органической химии Энгельсского технологического института Саратовского государственного технического университета, канд. хим. наук. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Бехтерева Екатерина Михайловна – доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета, канд. хим. наук. E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Великов Владимир Александрович – старший научный сотрудник лаборатории биоинженерии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (г. Саратов), доцент кафедры биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: v.velikov@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович – заведующий кафедрой общей и неорганической химии химико-технологического факультета Самарского государственного технического университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: baschem@samgtu.ru

Гнеушев Виктор Викторович – ведущий инженер кафедры физической химии Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: vvgg@inbox.ru

Голец Александр Владимирович – заместитель директора по научной работе ООО НПП «ЛИССКОН» (г. Саратов). E-mail: ag707@inbox.ru

Давиденко Ольга Николаевна – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Демина Ирина Владимировна – аспирантка биологического факультета Саратовского государственного университета. E-mail: marka26@yandex.ru

Демина Мария Александровна – аспирант Самарского государственного технического университета. E-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Доронин Сергей Юрьевич – заместитель начальника отдела наноаналитики образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

Евсеева Ольга Сергеевна – студентка Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: evsevalia@mail.ru

Ежова Анна Анатольевна – аспирантка Московского государственного открытого университета. E-mail: ezhovamgou@gmail.com

Ермохин Михаил Валентинович – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: ecoton@rambler.ru

Ерохин Павел Сергеевич – младший научный сотрудник лаборатории диагностических технологий ФКУЗ Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (г. Саратов). E-mail: rusrapi@microbe.ru

Захаревич Андрей Михайлович – заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета. E-mail: zaharevicham@yandex.ru

Иванов Дмитрий Сергеевич – студент Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: jewel89@mail.ru

Ивлева Марина Владимировна – инженер кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Ильин Никита Сергеевич – аспирант биологического факультета Саратовского государственного университета. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru



Казаринов Иван Алексеевич – заведующий кафедрой физической химии Саратовского государственного университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Касаткин Михаил Юрьевич – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Краснова Татьяна Александровна – аспирант Владимирского государственного университета. E-mail: krasnova-ta@mail.ru

Коннов Николай Павлович – главный научный сотрудник лаборатории диагностических технологий ФКУЗ Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (г. Саратов), д-р биол. наук. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Кулапина Елена Григорьевна – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета, д-р хим. наук. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Кулапина Ольга Ивановна – ассистент кафедры детских болезней лечебного факультета Саратовского государственного медицинского университета, канд. мед. наук. E-mail: kulapinaoi@mail.ru

Макарова Наталья Михайловна – докторант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: jewel89@mail.ru

Михайлова Мария Сергеевна – инженер кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: mashuta_89.89@mail.ru

Невский Сергей Александрович – доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: biosovet@sgu.ru

Осина Наталия Александровна – заведующая лабораторией молекулярной диагностики ФКУЗ Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Парашенко Ирина Игоревна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: paraschenkoii@mail.ru

Петракова Анастасия Васильевна – студентка Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Погорелова Елена Сергеевна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: jewel89@mail.ru

Полуконова Наталья Владимировна – профессор кафедры общей биологии, фармакогнозии и ботаники Саратовского государственного медицинского университета, д-р биол. наук. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

Пысина Мария Валерьевна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: self-ei@yandex.ru

Селифонова Екатерина Игоревна – старший научный сотрудник образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета, канд. хим. наук. E-mail: self-ei@yandex.ru

Скиданов Евгений Викторович – директор ООО НПП «ЛИССКОН» (г. Саратов). E-mail: skev@list.ru

Солдатенко Елена Михайловна – аспирант Института химии Саратовского государственного университета. E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

Сорокина Ольга Николаевна – старший преподаватель кафедры химии Саратовского государственного аграрного университета. E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Спивак Владимир Андреевич – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: spivak_va@mail.ru

Спивак Наталья Александровна – доцент кафедры ботаники и экологии Саратовского государственного аграрного университета, канд. сел.-хоз. наук. E-mail: spivak_va@mail.ru

Степанов Сергей Александрович – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского государственного университета, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Сумина Елена Германовна – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета, д-р хим. наук. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Сусарев Сергей Викторович – аспирант Мордовского государственного университета. E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Уткин Денис Валерьевич – ведущий научный сотрудник лаборатории диагностических технологий ФКУЗ Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб» (г. Саратов), канд. биол. наук. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Чернова Римма Кузьминична – заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского государственного университета, профессор, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ageeva Natalia Valerievna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Alekseenko Yuri Grigorievich – Graduate Student, Ulyanovsk State Pedagogical University. E-mail: spider1979@mail.ru

Amelin Vasily Grigorievich – Professor, Chair of Chemistry, Vladimir State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: amelinv@mail.ru

Anikin Vasilii Victorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Androsova Nadezhda Konstantinovna – Professor, Chair of Protection of Natural Resources and Environmental Management, Moscow State Open University, Ph. D. E-mail: ezhovamgou@gmail.com

Barysheva Svetlana Vladimirovna – Associate Professor, Chair of Physical and Organic Chemistry, Engels Institute of Technology, Saratov State Technical University, Ph. D. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Bechtereva Ekaterina Michailovna – Associate Professor, Chair of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Ph. D. E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Chernova Rimma Kuzminichna – Professor, Head of Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemistry Science. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Davidenko Olga Nikolaevna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Demina Irina Vladimirovna – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: marka26@yandex.ru

Demina Maria Alexandrovna – Graduate Student, Samara State Technical University. E-mail: masha.demina2010@yandex.ru

Doronin Sergey Yurievich – Deputy Chief, Department of Nanoanalysis, Educational Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

Ermochin Michail Valentinovich – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ecoton@rambler.ru

Erochin Pavel Sergeevich – Junior Researcher, Laboratory of Diagnostic Techniques, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe». E-mail: rusrapi@microbe.ru

Evseeva Olga Sergeevna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: evseva-olia@mail.ru

Garkushin Ivan Kirillovich – Head of Chair General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: baschem@samgtu.ru

Gneushev Viktor Viktorovich – Chief Engineer, Chair of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vvgg@inbox.ru

Golets Alexandr Vladimirovich – Deputy Director, «LISSKON» (Saratov). E-mail: ag707@inbox.ru

Ilyin Nikita Sergeevich – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Ivanov Dmitry Sergeevich – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: jewel89@mail.ru

Ivleva Marina Vladimirovna – Engineer, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Kasatkin Michail Yurievich – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Kazarinov Ivan Alexeevich – Head of Chair of Physical Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: kazarinovia@mail.ru

Konnov Nikolay Pavlovich – Major Researcher, Laboratory of Diagnostic Techniques, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe», Doctor of Biological Science. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Krasnova Tatiana Alexandrovna – Graduate Student, Vladimir State University. E-mail: krasnova-ta@mail.ru

Kulapina Elena Grigorevna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: kulapinaeg@mail.ru

Kulapina Olga Ivanovna – Assistant Professor, Chair of Childhood Illness, Medical Faculty, Saratov State Medical University, Ph. D. E-mail: kulapinaoi@mail.ru

Makarova Natalia Michalovna – Graduate Student, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: jewel89@mail.ru

Michailova Maria Sergeevna – Engineer, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: mashuta_89.89@mail.ru



Nevskiy Sergey Alexandrovich – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: biosovet@sgu.ru

Osina Natalia Alexandrovna – Head of Laboratory of Molecular Diagnostics, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe», Ph. D. E-mail: rusrapi@microbe.ru

Parashchenko Irina Igorevna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: paraschenkoi@mail.ru

Petrakova Anastasia Vasilievna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

Pogorelova Elena Sergeevna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: jewel89@mail.ru

Polukonova Natalya Vladimirovna – Professor, Chair of General Biology, Botany and Pharmacognosy, Saratov State Medical University, Doctor of Biological Science. E-mail: polukonovanv@yandex.ru

Pysina Maria Valerievna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: self-ei@yandex.ru

Selifonova Ekaterina Igorevna – Major Research Assistant, Educational Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: self-ei@yandex.ru

Skidanov Evgeniy Viktorovich – Director, «LISSKON» (Saratov). E-mail: skev@list.ru

Soldatenko Elena Michailovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

Sorokina Olga Nikolaevna – Senior Lecturer, Chair of Chemistry, Saratov State Agrarian University. E-mail: Sorokina-O-N@yandex.ru

Spivak Natalia Alexandrovna – Associate Professor, Chair of Botany and Ecology, Saratov State Agrarian University, Ph. D. E-mail: spivak_va@mail.ru

Spivak Vladimir Andreevich – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University. Ph. D. E-mail: spivak_va@mail.ru

Stepanov Sergey Alexandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Sumina Elena Germanovna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: SuminaEG@yandex.ru

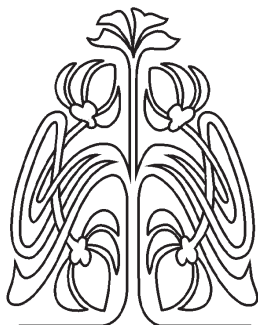
Susarev Sergey Viktorovich – Graduate Student, Mordovsky State University. E-mail: sergeysusarevzoo@yandex.ru

Utkin Denis Valerievich – Leading Researcher, Laboratory of Diagnostic Techniques, Russian Research Institute for Plague Control «Microbe», Ph. D. E-mail: rusrapi@microbe.ru

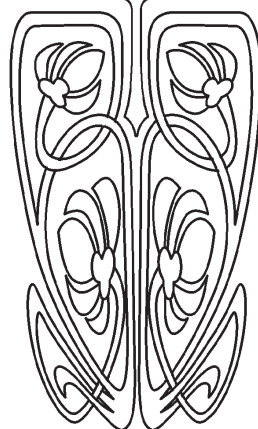
Velikov Vladimir Aleksandrovich – Senior Research Assistant, Laboratory of Bioengineering, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Associate Professor, Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: v_velikov@mail.ru

Yezhova Anna Anatolievna – Graduate Student, Moscow State Open University. E-mail: ezhovamgou@gmail.com

Zacharevich Andrey Michalovich – Head of Laboratory of Nanomaterials and Structures Diagnosis, Educational Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University. E-mail: zaharevicham@yandex.ru



ПРИЛОЖЕНИЯ



Подписка на I полугодие 2014 года

Индекс издания по каталогу ОАО Агентства «Роспечать» 36013,
раздел 26 «Природа. Мир животных и растений».

Журнал выходит 4 раза в год.

Подписка оформляется по заявочным письмам

непосредственно в редакции журнала.

Заявки направлять по адресу:

410012, Саратов, Астраханская, 83.

Редакция журнала «Известия Саратовского университета».

Тел. (845-2) 52-26-85, 52-50-04; факс (845-2) 27-85-29;

e-mail: ElenaVG-2007@yandex.ru

Каталожная цена одного выпуска 350 руб.