



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИИ, ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ

Материалы конференции

Всероссийская научно-практическая конференция
«Современные проблемы биологии, химии, экологии»

(Ярославль, 17–21 октября 2023 г.)



Демидовский
университет

220 лет

Ярославль
ЯрГУ

2023

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Факультет биологии и экологии



СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИИ, ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ

материалы конференции

Всероссийская научно-практическая конференция
«Современные проблемы биологии, химии, экологии»
Ярославль, 17–21 октября 2023 года

Ярославль
ЯрГУ
2023

УДК 57:502:54(082)
ББК Е0я43+Г.я43
С56

Редакционная коллегия:

О. А. Маракаев, кандидат биологических наук, доцент, ЯрГУ (ответственный редактор);
С. Н. Леднев, кандидат химических наук, ЯрГУ;
А. В. Еремейшвили, кандидат биологических наук, доцент, ЯрГУ;
Е. М. Плисс, доктор химических наук, профессор, ЯрГУ;
Н. Н. Тятенкова, доктор биологических наук, профессор, ЯрГУ;
Н. В. Шеховцова, кандидат биологических наук, доцент, ЯрГУ;
М. В. Ястребов, доктор биологических наук, профессор, ЯрГУ.

Организатор конференции:

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.

Современные проблемы биологии, химии, экологии : материалы конференции / сост. С56 С. Н. Леднев. – Ярославль : ЯрГУ, 2023. – 152 с. – (Всероссийская научно-практическая конференция «Современные проблемы биологии, химии, экологии», 17–21 октября 2023 г., Ярославль).

ISBN 978-5-8397-1238-6

В сборнике опубликованы статьи участников Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы биологии, химии, экологии» (Ярославль, 17–21 октября 2023 г.). На конференции были рассмотрены новейшие достижения и результаты исследований ученых, специализирующихся в различных областях естественных наук. В сборнике представлены работы по следующим направлениям: экспериментальная фитобиология, микробиология и биотехнологии, зоология и экология, физиология, биомедицина и здоровье человека, морфология, биоэлементология и генетическая токсикология, фундаментальная и прикладная химия.

Предназначено для научных сотрудников, преподавателей, аспирантов, студентов, представителей органов власти и управления.

УДК 57:502:54(082)
ББК Е0я43+Г.я43

Сборник издан при финансовой поддержке Правительства Ярославской области (грант 2023 года, шифр 636, проект 3).

ISBN 978-5-8397-1238-6

© ЯрГУ, 2023

Предисловие

В настоящем сборнике представлены статьи, подготовленные по результатам Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы биологии, химии, экологии» (Ярославль, 17–21 октября 2023 г.). Конференция посвящена 220-летию Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова, а также юбилейным датам ученых и преподавателей факультета биологии и экологии, стоявших у истоков его создания: 105-летию со дня рождения Петра Григорьевича Ошмарина, 100-летию со дня рождения Владимира Николаевича Алексинского, Александры Иосифовны Борисевич, Льва Андреевича Жакова, Юрия Владимировича Кукушкина, Ольги Васильевны Титовой и 95-летию со дня рождения Зинаиды Сергеевны Донец и Генриха Евгеньевича Сабурова.

Работы авторов статей затрагивают различные проблемы экспериментальной фитобиологии, микробиологии и биотехнологии, зоологии и экологии, физиологии, биомедицины и здоровья человека, морфологии, биоэлементологии и генетической токсикологии, фундаментальной и прикладной химии. Подавляющее число публикаций связано с прикладными вопросами: практическим использованием биоэлементологии, разработкой агробiotехнологий, биодиагностикой природных объектов, сохранением биоразнообразия, экологической безопасностью, определением реакционной способности ионных и радикальных частиц в химических и биохимических процессах, другими актуальными направлениями. Ряд статей раскрывает историю становления крупных научных школ.

Содержание работ направлено на решение общих и частных вопросов биологии, химии и экологии, укладывается в русло стратегии, ориентированной на приоритетное развитие естественно-научного знания как основы использования высоких технологий для ускоренного социально-экономического роста.

Необходимо подчеркнуть, что научно-методический уровень публикаций, представленных академическими институтами и вузами из разных регионов страны, довольно высок. Среди авторов – как известные специалисты, так и начинающие исследователи, молодые ученые.

В целом можно заключить, что статьи представляют интерес для специалистов, работающих в различных областях биологии, химии, экологии и в смежных направлениях.

О. А. Маракаев,
декан факультета биологии
и экологии ЯрГУ

Содержание

Экспериментальная фитобиология, микробиология и биотехнологии

Борисова М. А., Сакулина А. В. Оценка растительного покрова памятника природы «Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть» в условиях рекреационного природопользования	8
Валешня Д. В., Пашкевич Е. Б. Влияние фолиарной обработки разными дозами лигногумата на содержание макроэлементов в листьях мяты перечной (<i>Mentha piperita</i> L.)	12
Волкова И. Н., Волошина Е. Д. Состояние парковых почв г. Ярославля по данным биодиагностики	15
Кондакова Г. В., Караванова Д. С. К изучению лишайников особо охраняемой природной территории «Ляпинский бор» (г. Ярославль)	19
Маракаев О. А. Орхидные умеренного климата северного полушария: эколого-физиологические исследования	23
Петряшов А. С., Кондакова Г. В. Изучение самоочищающей способности р. Волги в районе Суринского коллектора	27
Почтенная А. И., Пашкевич Е. Б. Влияние удобрений в полимерной оболочке на черную смородину (<i>Ribes nigrum</i> L.)	30
Чемерис Е. В., Базарова Б. Б., Виноградова Ю. С., Ефимов Д. Ю., Конотоп Н. С., Бобров А. А. Теплолюбивые монокарпические водные растения и изменение климата: некоторые факты и примеры	34
Чибук Т. Ю., Касаткина И. Г., Белоконова Н. А., Наронова Н. А. Физико-химические свойства лекарственных трав	38
Шеховцова Н. В., Меркурьев А. Н., Мокеев Д. С. Поиск биодеструкторов углеводов в кислых гудронах и продуктах их нейтрализации	41

Зоология и экология

Власов Д. В., Русинов А. А., Бондарь Н. А. Фауна листоедов (Coleoptera: Megalopodidae, Chrysomelidae) окрестностей биостанции ЯрГУ «Улейма»	46
Гусева О. А. Содержание растительных пигментов в верхнем слое донных отложений озера Неро	50
Коржевина В. И., Лукьянов Т. Ф., Мачихин А. С., Гурылева А. В., Бурлаков А. Б., Крылов В. В. Влияние глифосата и имидаклоприда на сердечный ритм <i>Danio rerio</i> и <i>Daphnia magna</i>	54
Ошмарин А. П. Учитель наших учителей: А. А. Соболев – основатель нижегородской гельминтологической школы	87
Середняков В. Е., Терентьев В. С. Фоновая радиоактивность почв Ярославской области	60
Сизова А. А., Сизов Д. А., Крылов В. В. Влияние гипомангнитных условий и повышения температуры воды на продукционные и морфометрические показатели <i>Daphnia magna</i> Straus	64
Фомичева Е. М. Особенности псаммона малых рек в период осушения и промерзания грунта	68

Физиология, биомедицина и здоровье человека

Ботязова О. А., Мышкин И. Ю. Генрих Евгеньевич Сабуров – педагог, учёный, основатель кафедры физиологии человека и животных ЯрГУ	74
---	----

Овчинникова О. А. Влияние учебной деятельности на функциональное состояние студентов педагогического вуза.....	77
Спивак А. С., Теплякова О. Н., Брагина А. М. Динамика показателей компонентного состава тела студентов в условиях ограничительных мер	79
Тютин В. А., Евдокимов Е. Г. Адаптация эритроцитов периферической крови <i>Polypterus senegalus</i> к кратковременному тепловому воздействию	83
Тятенкова Н. Н., Пестрякова С. В. Физическое развитие школьников г. Шарьи	88

Морфология, биоэлементология и генетическая токсикология

Еремейшвили А. В., Макарова Е. А. Микроэлементный статус школьников, проживающих в условиях промышленного города Ярославля	92
Климова А. С., Сиротина М. В. Особенности морфологии черепа у малой лесной мыши на территории Костромской области	96
Ковалева М. И., Лазарянц О. Э., Зубов М. С., Фирстова А. А. Использование системы методов для оценки генотоксичности новых синтетических препаратов (на примере эфира Норборнана)	100
Комарова И. П., Шувалова К. А. Особенности развития конечностей личинок амфибий в среде с алюминием	103
Терпугова О. В. Особенности этиопатогенеза зобной трансформации на фоне изолированной слепой йодной профилактики и антропогенного прессинга	106
Тюмина Н. А., Кемоклидзе К. Г. Клеточный состав эпителия бронхиального дерева крыс в раннем постнатальном онтогенезе и его пролиферативный потенциал	111

Фундаментальная и прикладная химия

Бегунов Р. С., Четвертакова А. В. Исследование селективности моновосстановления 1-Нет-2,4-динитробензолов	116
Голицына К. О., Наронова Н. А., Белоконова Н. А. Исследование процессов адсорбции и десорбции ионов кальция различными продуктами питания	120
Мошарева В. А., Гузов Е. А., Казин В. Н., Макарьин В. В. Влияние постоянного магнитного поля на плазму крови человека	124
Орлов В. Ю. Формирование азотсодержащих карбо- и гетероароматических систем на основе нитроаренов	127
Орлова Т. Н., Леженин В. Е. Методы формирования и идентификации биоактивных центров на поверхности медицинских материалов	132
Пицын Н. С., Гробов А. М. Кинетический анализ реакционной способности перокси-радикалов в процессах цепного окисления непредельных соединений	136
Плисс Е. М. Магнитный эффект в окислении непредельных соединений молекулярным кислородом	140
Савина Л. И., Бегунов Р. С. Синтез и функционализация галогенпроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола	143
Тихонов И. В., Рябкова В. А., Бородин Л. И., Плисс Е. М. Реакционная способность полифенолов как ингибиторов окисления тетрагидрофурана в водной среде	147

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ФИТОБИОЛОГИЯ,
МИКРОБИОЛОГИЯ
И БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 581.9 (470.316)

Оценка растительного покрова памятника природы «Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть» в условиях рекреационного природопользования

М. А. Борисова, А. В. Сакулина

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: m.a.bor2003@mail.ru

Проведена инвентаризация флоры и растительности памятника природы «Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть» и определена степень ее антропогенной трансформации под влиянием рекреационной нагрузки.

Ключевые слова: памятник природы; флора; растительность; рекреация; синантропизация

В Российской Федерации наиболее действенным механизмом охраны биологического разнообразия являются особо охраняемые природные территории (ООПТ), которые относятся к объектам общенационального достояния. Порядок создания, функционирование, охрана и использование ООПТ регулируются Федеральным Законом «Об особо охраняемых природных территориях».

В Ярославской области (ЯО) к первоочередным задачам относится работа по паспортизации объектов охраны, организации мониторинга состояния их биологического разнообразия, а также по установлению экологических связей ООПТ с сопредельными территориями. Из 374 ООПТ 80 % имеют категорию «Памятник природы» и представляют уникальные, невозполнимые, ценные в экологическом, научном, культурном и эстетическом отношении природные комплексы, а также объекты естественного и искусственного происхождения, целью которых является сохранение природных объектов и комплексов в естественном состоянии.

В качестве объекта исследования был выбран памятник природы регионального значения «Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть», биологическое разнообразие которого ежегодно находится в зоне повышенного рекреационного воздействия. Причиной тому – живописный ландшафт ООПТ, удобные подъезды к рекам, возможность рыбалки и отдыха, притягивающие на данную территорию большое количество туристов с весны до поздней осени.

Актуальность данной работы заключается в том, что впервые для исследованной территории приводятся сведения о фиторазнообразии, также дана комплексная оценка природоохранной ценности территории и рекреационной нагрузки на растительный покров. Полученные материалы будут полезны при паспортизации объекта охраны.

Памятник природы «Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть» площадью 119,3 га имеет ландшафтный профиль; образован в 1993 году Решением Малого совета Ярославского областного совета народных депутатов. Границы ООПТ: по обоим берегам рек Юхоти и Улеймы от узла слияния вверх по течению 500 м – полосы шириной 500 м (за исключением земель населенных пунктов).

Река Юхоть ниже дер. Дор находится в заметном подпоре, ее ширина в зоне слияния доходит до 100 м, глубина по плесовым лощинам – около 2,0 м, на перекатах – 0,5–0,7 м. В створе дер. Городищи (ниже зоны слияния) ширина реки резко увеличивается до 300 м. Ширина русла реки Улеймы в месте впадения составляет больше 70 м, глубина – 2,0–2,5 м.

Основные типы почв – супесчаные на террасовом аллювии и озерно-ледниковых покровных отложениях.

Данная территория относится к истари обжитой; согласно данным археологической летописи [1], первые поселения в месте слияния рек Юхоти и Улеймы возникли в VIII–IX вв. (в районе дер. Городищи, название которой восходит к остаткам раннеславянского поселения на месте укрепленного финно-угорского городища).

Сбор материала проводился с мая по сентябрь 2019–2021 гг. путем маршрутно-детального обследования сухопутной части территории ООПТ с максимальным охватом разных биотопов. Описание фитоценозов проводилось общепринятым в геоботанике методом пробной площади. Участие видов в сообществах оценивали с использованием двух показателей: обилие и встречаемость. Обилие оценивали через проективное покрытие по 7-балльной шкале Браун-Бланке («ед.» – единично; + – покрытие менее 1 %, 1 – покрытие менее 5 %; 2 – 25 %; 3 – 25–50 %; 4 – 50–75 %, 5 – 75–100 %), встречаемость – по 5-балльной шкале (1 – вид редкий, известный по единичным находкам или редко встречаемый; 2 – вид изредка встречаемый, обычно известный в качестве редкого во многих местах; 3 – вид с умеренной встречае-

мостью, обычно распространенный широко, но рассеянно, либо на одних участках встречается часто, на других – редко или отсутствует; 4 – часто встречаемый вид, обычно широко распространенный, но не везде обильный; 5 – обычный, очень часто, почти повсеместно встречаемый вид). Особое внимание обращали на находки редких и охраняемых видов, проводили картирование их местообитаний. С использованием программы Microsoft Excel 7.0 составлена электронная база данных флористического списка с характеристикой каждого вида, включающей показатели обилия, встречаемости, биоморфы, биотопических связей, стратегий поведения по Раменскому-Грайму. На данных показателях был построен анализ флоры. Латинские названия видов выверены по С. К. Черепанову [8]. Выполнено 63 описания лесных и безлесных биотопов. Названия сообществ давали на эколого-ценотической основе по доминантам. В экологической оценке состояния растительного покрова ООПТ регионального значения использовали следующие показатели: учет обилия и соотношения в сообществах аборигенных и синантропных видов, определяющих степень деградации сообществ; динамика численности редких и исчезающих видов растений и их жизненность в локальных популяциях; степень синантропизации фитоценозов и другие [4]. Также был проведен анализ всех доступных нормативных, справочных и картографических материалов о памятнике природы.

По итогам инвентаризации на исследованной территории установлено произрастание 257 видов растений. Основной объем флоры приходится на цветковые растения (231 вид, или 90 % от состава). Остальные таксономические группы представлены 2 видами голосеменных, 24 видами сосудистых споровых и 17 видами мохообразных. На долю сосудистых растений приходится 22 % от состава флоры ЯО. В семейственном отношении наиболее многочисленными по количеству видов являются семейства Asteraceae (31 вид), Rosaceae (21), Poaceae (19), Caryophyllaceae (14), Cyperaceae (12), Fabaceae (11), Lamiaceae (11), Scrophulariaceae (10), Polygonaceae (10), Brassicaceae (7).

В границах охраняемой территории было выделено 9 биотопов, суммарное видовое богатство которых снижается в следующем ряду: лесные участки (80), поляны (54), пустоши (47), луговины от влажных (47) к сырým (24), грунтовые дороги (43), береговой склон (39), прибрежная зона (35), сорные места (27), зоны рекреации (10–13). При этом в составе флоры очень мало истинно лесных (37 видов), луговых (34), лугово-лесных (27), болотно-луговых (34), болотно-лесных (4), пустошных (16) растений. Гораздо больше видов с RS, CR, CRS стратегиями (52), осваивающих нарушенные участки лесных, луговых фитоценозов, береговых склонов и прибрежной зоны рек. Эти группы дополняют сорные (18) и заносные, или пришлые (13) виды. Все пришлые виды (*Amelanchier spicata* (Lam.) C. Koch, *Caragana arborescens* Lam., *Calystegia inflata* Sweet, *Dianthus barbatus* L., *Echinocystis lobata* (Michx.) Torr. et Gray, *Epilobium adenocaulon* Hausskn., *Erigeron Canadensis* L., *Heraclеum sosnowskyi* Manden., *Juncus tenuis* Willd., *Malus domestica* Borkh., *Parthenocissus inserta* (A. Kern.) Fritsch, *Sorbaria sorbarifolia* (L.) A.Br., *Symphyotrichum salignum* Bieb.) имеют инвазионный статус в ЯО [7].

По результатам исследования в правобережной части устьевого створа Улеймы отмечено произрастание 2 видов растений, включенных в Красную книгу Ярославской области [3], с региональным статусом охраны, 3-я категория – «редкий». Лимитирующими факторами для них являются узкая экологическая амплитуда и антропогенные изменения ландшафта. Более подробно о каждом виде.

Dactylorhiza incarnata (L.) Soó (Orchidaceae) – пальчатокоренник мясокрасный, многолетнее клубнекорневое растение, криптофит. Облигатно-факультативный гелофит. Образует эндотрофную микоризу. Психрофит, мезогигрофит, мезоэвтроф. Бореальный евразийский вид. Приурочен к разнотравно-осоковому фитоценозу на экотоне сырой и болотистой луговины, травостой которого образован *Carex leporina* L., *C. nigra* (L.) Reichard., *C. vulpine* L., *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv., *Filipendula ulmaria* (L.) Maxim., *Lysimachia nummularia* L., *L. vulgaris* L., *Ranunculus acris* L., *Scirpus sylvaticus* L., *Scutellaria galericulata* L., *Stellaria graminea* L. и др. Еще в 2015 г. в данном местонахождении вид занимал площадь около 50 кв. м. и был представлена многочисленной по численности разновозрастной популяцией. Максимальное число цветущих особей (30) было отмечено в 2013 г. В течение последних пяти лет отмечались особи только генеративного возрастного состояния, численность которых оценивалась в 15–20 особей [2]. В 2019–2021 гг. было отмечено не больше 5–7 низкорослых генеративных особей. Правосторонний возрастной спектр популяции, отмечаемый в последнее десятилетие, и деградация популяции могут быть связаны с проблемами семенного возобновления и повышенной рекреационной нагрузкой на данный биотоп.

Fragaria moschata Duch. (Rosaceae) – земляника мускусная, или лесная клубника, наземно-столонное многолетнее травянистое растение, корневищный гемикриптофит. Мезофит, мезотроф, сциофит. Европейский лесной вид, отмеченный в одном месте теневого участка сосняка в числе нескольких особей.

В прежние годы в правобережной части устьевого створа Улеймы еще отмечались *Sempervivum soboliferum* (J. Sims) Opiz и *Listera ovata* (L.) R. Br. Популяция *Sempervivum soboliferum* произрастала на опушке сухого сосняка, на площади до 2 кв. м. и была представлена большим числом крупных (диаметром до 5–6 см) растений с многочисленными детками розеток. Угнетение популяции с тенденцией к регрессивному развитию стало отмечаться в последние пятнадцать лет. Причина – вытаптывание и выкапывание. В 2014 г. популяция была представлена разрозненными пятнами клонов диаметром 5–7 см. Количество вегетативных особей в клоне варьировало от 5 до 10. Размеры розетки – 0,5–1 (4) см. Другой вид, *Listera ovata*, небольшим числом генеративных особей отмечался среди низкорослого гигрофильного разнотравья в совместном произрастании с *Dactylorhiza incarnata* на экотоне сырой и болотистой луговины [2]. Отсутствие регистрации видов с 2019 г. позволяет высказать предположение об их потере для данной территории.

Ценоотическое разнообразие биотопов описано 16 ассоциациями. Лесная растительность представлена ассоциациями *Pinetum oxalidoso-myrttilosum*, *Betuletum myrttilo-oxaliosum*, *Betuletum microherbosum*, *Alnetum urticosum*, *Betuleto-Alnetum urticosum-galeobdolosum*, *Salicetum incani*, травянистая растительность – *Alchemillo-Dactyletum glomerati*, *Anthoxantho-Agrostietum tenui*, *Pimpinelo saxifrage-Festucetum rubrae*, *Deschampsio-Agrostietum tenuis*, *Artemisieto pratensi-Festucetum rubri*, *Caricetum vulpinae*, *Caricetum acuti*, *Heteroherboso-Caricetum acuti*, *Phalaroidetum arundinaceae*, *Polygonetoavicularis-Poetumannuae*.

Таблица 1

Оценка экологического состояния памятника природы
«Стрелка впадения р. Улеймы в р. Юхоть» по растительному покрову

Индикаторы состояния	
Видовое богатство ООПТ	257 видов
Число «краснокнижных» видов (обилие / встречаемость)	2 – <i>Dactylorhiza incarnate incarnate</i> , <i>Fragaria moschata</i> (единично / редко)
Репрезентативность территории	9 типов биотопов
Лесистость / олуговелость территории	60 / 40 %
Фитоценоотическое разнообразие	сообщества 16 ассоциаций, относящихся к 13 формациям, 3 классам и 2 типам растительности
Редкие растительные сообщества	Отсутствуют
Соотношение аборигенных и синантропных видов	172 индигенофита и 85 синантропофитов
Индикаторы воздействия	
Жизненное состояние «краснокнижных» видов	Низкое
Количество исчезнувших на ООПТ «краснокнижных» видов	2 – <i>Jovibarba sobolifera</i> , <i>Listera ovata</i>
Степень синантропизации сообществ	от 20 % (лесные участки) до 95 % (сорные участки)
Индекс синантропизации ООПТ	33 %
Число заносных (адвентивных) видов	13 (16,6 % от числа синантропных видов)
Рекреационная нагрузка: 1. Степень деградации лесной растительности 2. Степень деградации травянистой растительности	1. Степень деградации лесной растительности: 2–3 балла из 5-ти (в кустарниковом ярусе менее половины сомкнутости крон образуют синантропные растения, наличие грибных инвазий стволов и листья, в травяно-кустарниковом ярусе обилие синантропных видов 15–30 %). 2. Степень деградации травянистой растительности: 3–4 балла из 5-ти (ООПТ синантропных видов составляет от 50 до 75 %), суммарная площадь нарушения таких участков достигает 10–20 % контура.

По данным специалистов [6; 9], максимальный природоохранный эффект от ООПТ может быть достигнут в том случае, если при их организации соблюдены основные критерии репрезентативности: вели-

чина показателей биоразнообразия, наличие и состояние редких и исчезающих таксонов как индикаторов антропогенной нагрузки, рост числа лимитирующих факторов, уровень синантропизации растительного покрова.

Для оценки экологического состояния ООПТ в условия рекреационного природопользования было использовано 7 индикаторов состояния и 6 индикаторов воздействия на растительный покров территории, которые представлены в таблице 1.

На территории ООПТ за тридцать лет с момента ее образования произошли значительные изменения в растительном покрове. Там, где ранее были залежные земли, прошедшие стадию восстановительной сукцессии, сегодня сформировались лесные участки молодых насаждений березы, березы с ольхой и сосны. Безлесные участки (луговины, поляны, прибрежные зоны рек) и сосняк сухой на правом берегу Улеймы в устьевом створе находятся в условиях повышенного рекреационного воздействия, результатами которого являются загрязнение и захламливание территории отходами, свалками мусора, загрязнение и захламливание «санитарных» зон на лесных участках в связи с устройством привалов, бивуаков, туристических стоянок, лагерей, кострищ, вытаптыванием напочвенного покрова от стоянок палатками и машинами, повреждение, поломка деревьев и кустарников. Все выявленные факты противоречат действующему Постановлению «Об утверждении режима особой охраны территорий памятников природы регионального значения в Ярославской области» [5].

Во избежание потери природного объекта как особо охраняемой природной территории необходимо ужесточение режима охраны памятника природы: ограничение движения автомобильного транспорта, местопребывания рекреантов на территории ООПТ.

Литература

1. Атлас Ярославской области. Главное Управление геодезии и картографии государственного геологического Комитета СССР. М., 1964. 28 с.
2. Борисова М. А., Маракаев О. А. Редкие виды флоры биостанции «Улейма»: экологические экскурсии: учебно-методическое пособие. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 64 с.
3. Красная книга Ярославской области. Ярославль: Академия 76, 2015. 472 с.
4. Методические указания «Экологическая оценка состояния особо охраняемых природных территорий регионального значения» / С. А. Бузмаков, С. А. Овеснов, А. И. Шепель, А. А. Зайцев // Географический вестник. 2011. № 2 (17). С. 49–59.
5. Об утверждении режима особой охраны территорий памятников природы регионального значения в Ярославской области. Постановление Правительства Ярославской области от 02.11.2017 № 823-п.
6. Пелипенко Ю. Г. Оценка репрезентативности и природоохранной ценности заказника «Александровский» в сравнении с другими особо охраняемыми природными территориями (ООПТ) Ставропольского края // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т. 13. № 5. С. 37–41.
7. Трemasова Н. А., Борисова М. А., Борисова Е. А. Инвазионные виды растений Ярославской области // Ярославский педагогический вестник. 2012. № 1. Т. III (Естественные науки). С. 103–111.
8. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб.: Мир и семья, 1995. 990 с.
9. Черных Д. В. Особо охраняемые природные территории и основы территориальной охраны природы. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. 227 с.

Evaluation of the vegetation cover of the natural monument “Confluence place of the river Uleima in river Yukhot” in the conditions of the recreational nature management

M. A. Borisova, A. B. Sakulina

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: m.a.bor2003@mail.ru

An inventory of the flora and vegetation of the natural monument “Confluence place of the river Uleima in river Yukhot” has been carried out and the degree of anthropogenic transformation under the influence of recreational load has been determined.

Keywords: natural monument; flora; vegetation; anthropogenic transformation; sinantropization

Влияние фолиарной обработки разными дозами лигногумата на содержание макроэлементов в листьях мяты перечной (*Mentha piperita* L.)

Д. В. Валешная, Е. Б. Пашкевич

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991

E-mail: daria22121995@gmail.com

В условиях мелкоделяночного опыта было изучено влияние двух доз лигногумата на содержание макроэлементов в листьях мяты перечной. Выявлено, что доза лигногумата 0,01 % оказала влияние на содержание азота при внесении минеральных удобрений без микроэлементов. Другая доза лигногумата 0,05 % повлияла на содержание фосфора при внесении минеральных удобрений с микроэлементами. На содержание калия в растениях ни одна из используемых концентраций не повлияла. Варианты с внесением микроэлементов и вариант без внесения микроэлементов с обработкой лигногумата в дозе 0,05 % значительно различались по массе в сравнении с контролем (разница в 2 раза).

Ключевые слова: лигногумат; удобрения; макроэлементы; микроэлементы; минеральное питание; мята перечная; *Mentha piperita*

Лекарственные растения занимают одно из важных мест в нашей жизни, так как являются сырьём для многих медицинских и косметических препаратов. По производству такого сырья на 2023 г. лидерами являются страны Азии и Америки. Россия не обеспечивает себя достаточным количеством подобного растительного материала и закупает значительную часть за границей. Заготовка представителей рода мяты в природе затруднена и в масштабах такой большой страны, как Россия, невозможна. Необходимо их возделывать и изучать влияние различных условий произрастания и систем удобрений [4]. Возможно, стоит рассмотреть свободные пахотные земли для выращивания не только зерновых, пропашных, технических культур, но и для лекарственных и разработать системы удобрений для разных климатических условий. Кроме классических форм и видов удобрений, стоит рассмотреть в данном вопросе инновационные и нетрадиционные. Например, такое удобрение, как лигногумат. Его производят из отходов целлюлозно-бумажной промышленности путём обработки щелочными растворами. На рынке такой препарат появился недавно, и исследований с ним недостаточно. Однако есть данные, что лигногумат может оказывать стимулирующее воздействие на растения [1]. Цель исследования – выявить влияние лигногумата на содержание макроэлементов в листьях мяты.

Исследование проводили в 2022 г. на несортной мяте перечной (*Mentha piperita* L.) 1-го года вегетации с внесением минеральных удобрений и фолиарной обработкой гуминосодержащими препаратами – лигногуматом марки АМ (производство Санкт-Петербург). Растение выращивали на смешанном грунте, в состав которого входили торф, песок, суглинок, плодородный грунт в процентном соотношении 20:10:10:60. Содержание питательных элементов в грунте: подвижный фосфор – 542 мг/кг, обменный калий – 300 мг/кг, нитрат азота – 15,7 мг/кг; аммоний обменный – 46,0 мг/кг; подвижный цинк – 37,3 мг/кг; подвижная медь – 10,7 мг/кг. Перед проведением опыта pH_{KCl} грунта был равен 7,44.

В качестве минеральных удобрений вносили аммиачную селитру (60 кг/га), суперфосфат (60 кг/га), сульфат калия (120 кг/га), хелаты меди и цинка (21,4 и 9,4 кг/га соответственно). Лигногумат и лигносульфонат использовали в виде водных растворов в двух дозах: 0,01 % и 0,05 %. Элементный состав лигногумата в мг/кг: бор – 908,4; железо – 59,8; калий – 89634,0; кальций – 1765,7; медь – 710,3; фосфор – 451,2; цинк – 678,4.

Схема опыта состояла из следующих вариантов:

- 1) контроль;
- 2) NPK+Лг 0,01 %;
- 3) NPK+Лг 0,05 %;
- 4) NPK+ZnCu+Лг 0,01 %;
- 5) NPK+ZnCu+Лг 0,05 %.

Далее для удобства варианты будут указаны под этими номерами.

Для определения в растениях азота, фосфора, калия навески растительного материала растворяли в концентрированной серной кислоте (метод мокрого озоления по Гинсбург). Азот в растениях определяли методом Кьельдаля, содержание фосфора – фотометрически с окрашиванием по Дениже, содержание

калия – на пламенном фотометре. Массу листьев определяли весовым методом, содержание элементов в лигногумате – на ИСП. Анализ грунтов делали общепринятыми методами: подвижные формы фосфора – в вытяжке Кирсанова фотометрически с окрашиванием по Дениже, из той же вытяжки для фосфора – калий на пламенном фотометре, содержание нитратного азота по Грандваль-Ляжу, содержание аммонийного азота из вытяжки 0,05 н. NaCl [3], содержание цинка и меди – на ИСП. Статистическая обработка данных была сделана с помощью программы Statistica.

Результаты статистического анализа показали, что азот в растениях имеет значимые различия (вероятность превышения $p < 0,05$) между обработкой лигногуматом концентрации 0,01 % с внесением азота, фосфора, калия и всеми вариантами (в том числе с контролем $p = 0,023$). Вариант с другой дозой лигногумата 0,05 % без внесения микроэлементов оказал значимое влияние на содержание фосфора (вероятность превышения в сравнении с контролем $p = 0,003$). Примечательно, что по калию результаты не имеют существенных различий: все варианты имеют вероятность превышения больше 0,05 между собой.

Таблица 1

Содержание питательных элементов в растениях

Варианты опыта	Азот, %	Фосфор, %	Калий, %
1	2,93	0,68	1,48
2	3,33	0,76	1,51
3	2,88	0,83	1,57
4	2,87	0,75	1,73
5	2,84	0,73	1,56

Известно, что мята хорошо отзывается на минеральные удобрения [3], однако в нашем исследовании сильного отклика на содержание питательных элементов не обнаружено. В большинстве случаев азот является лимитирующим фактором для роста растений. Изначально грунт, куда были посажены растения, имел низкое содержание нитратов и аммония (наиболее доступные формы азота в почве для растений). Внесение азотных удобрений должно было оказать влияние на содержание азота в растениях, но этого не произошло. С контролем значимо различается только один вариант: стимулирующий эффект оказала фолиарная обработка лигногуматом в дозе 0,01 %. Грунт имел очень высокую обеспеченность калием, поэтому эффект от внесения калийных удобрений не был обнаружен. Также изначально было высокое содержание фосфора, и, несмотря на этот факт, эффект от внесения фосфора был. В данном случае сыграла роль концентрация обрабатываемого вещества.

Кроме содержания основных питательных элементов в листьях, стоит обратить внимание на надземную сырую биомассу растений (рис. 1). В некоторых исследованиях показано, что отзывчивость мяты на стимулирующие вещества и удобрения может иметь значимый эффект на физиологические показатели растений (например, вегетативная масса) [5; 6]. В нашем случае мы наглядно видим разницу между сочетанием удобрений. Значимое различие наблюдается в вариантах с внесением азота, фосфора, калия и микроэлементов. Масса листьев в вариантах 4 и 5 почти в два раза превышает массу листьев контроля. Также значимое различие есть между контролем и вариантом 3. Разница между ними около двух.

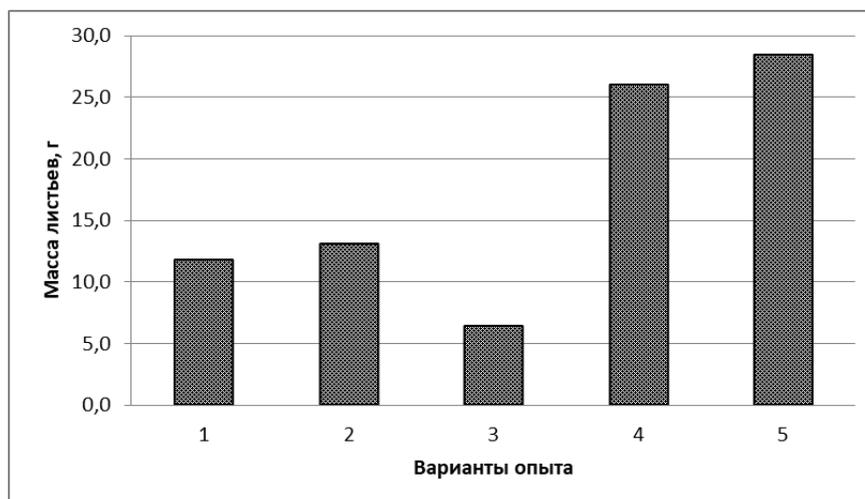


Рисунок 1. Сырая масса листьев мяты перечной, г.

Таким образом, растворы лигногумата не оказали однозначного влияния на содержание макроэлементов. Концентрация раствора 0,01 % имела значимый эффект на вариантах без внесения микроэлементов, а концентрация раствора 0,05 % – на вариантах с внесением микроэлементов. При этом отрицательный эффект имеет обработка лигногуматом 0,05 % без внесения микроэлементов, а положительный эффект – та же самая обработка с внесением микроэлементов.

Финансирование: Исследование выполнено по совместной теме НИР на 2021–2025 год лаборатории корневого питания и качества растений и лаборатории агроэкологии «Разработка и оценка комплекса инновационных агрохимических препаратов, мелиорантов регуляторов роста в условиях агро-, техногенеза и городской среды», № ЦИТИС 121041300098-7.

Литература

1. Влияние некоторых удобрений («Белогор», «Лигногумат» и «Покон») на урожайность эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea* Moench.) и отдельные показатели чернозема обыкновенного / Л. Ю. Гончарова и др. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 4. С. 62–65.
2. Минеев В. Г., Сычев В. Г., Амелянчик О. А. Практикум по агрохимии: учеб. пособие / Под ред. В. Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
3. Морозов А. И., Загуменников В. Б., Семенихин Д. И. Влияние органоминеральных удобрений и известки на продуктивность различных сортов мяты перечной // Агрохимия. 2012. № 11. С. 28–33.
4. Перспективы использования лекарственных растений в современной России / Н. Ф. Гусев, Г. В. Петрова, А. В. Филиппова, О. Н. Немерешина // Известия ОГАУ. 2014. № 2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/perspektivy-ispolzovaniya-lekarstvennyh-rasteniy-v-sovremennoy-rossii> (дата обращения: 17.12.2022).
5. Abbass J. A. The effect of nitrogenous and phosphate fertilizers of the properties on the vegetative growth and aromatical oil yield of local mint (*Mentha spicata* L.) // American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture. 2009. Т. 3. № 2. С. 262–265.
6. Effects of water stress and modern biostimulants on growth and quality characteristics of mint / O. Elansary H. et al. // Agronomy. 2019. Т. 10. № 1. P. 6.

Effect of foliar treatment with different doses of lignogumate on the macronutrient content of peppermint leaves (*Mentha piperita* L.)

D. V. Valeshnyaya, E. B. Pashkevich

Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory str., Moscow, 119991

E-mail: daria22121995@gmail.com

The effect of two doses of lignohumate on the macronutrient content of peppermint leaves was studied in a small-plot experiment. It was found that a 0.01% dose of lignohumate had an effect on the nitrogen content when mineral fertiliser without micronutrients was applied. Another dose of 0.05% lignohumate influenced the phosphorus content when mineral fertilizers with microelements were applied. None of the concentrations used had a proven effect on plant potassium content. The variants with micronutrient application and the variant without micronutrient application with 0,05 % lignohumate treatment differed significantly in weight compared to the control (double difference).

Keywords: lignohumate; fertilizers; macronutrients; micronutrients; mineral nutrition; peppermint, *Mentha piperita*

Funding: The research was carried out on the joint topic of research work for 2021–2025 of the Laboratory of Root Nutrition and Plant Quality and the Laboratory of Agroecology “Development and evaluation of a complex of innovative agrochemicals, ameliorants, growth regulators in agro-, technogenesis and urban environment”, № CITIS 121041300098-7.

Состояние парковых почв г. Ярославля по данным биодиагностики

И. Н. Волкова, Е. Д. Волошина

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

Изучена дыхательная и каталазная активность верхних горизонтов почв трех районов г. Ярославля с различной функциональной нагрузкой. Установлено, что микробное сообщество парковых почв значительно дестабилизировано рекреационной нагрузкой и загрязнением. Особенно значимая (средняя) степень нарушенности по величине микробного коэффициента QR отмечена в лесопарке Тверицкий бор.

Ключевые слова: городские почвы; микробное сообщество; дыхательная активность; коэффициент микробного дыхания; рекреационная нагрузка; загрязнение; круговорот углерода

Качество жизни в городах при нарастающей урбанизации тесно связано с качеством городских почв и зависит от выполнения ими своих экологических функций. Немалую роль в создании комфортной жизни города играют парки и лесопарки, функционирование их растительных сообществ напрямую определяется всеми почвенными свойствами [1; 12; 15; 18]. Проблема диагностики состояния почвенного покрова актуальна для всех крупных городов, в том числе и для г. Ярославля. Из-за множественности воздействий на почву в условиях города оценка состояния чаще всего проводится по интегральным показателям и биологические методы оценки стали преобладающими. Максимальную эффективность имеют биохимические показатели активности почвенных ферментов и дыхательной активности микробиоты, которые отражают направленность биохимических процессов в почве и характеризуются сочетанием высокой чувствительности к антропогенному воздействию с достаточно высокой точностью определения [3; 5; 10; 14; 19]. Системное исследование почв г. Ярославля и его пригородов начато в середине 80-х годов прошлого века, были проведены исследования по изучению химических свойств и уровня загрязнения тяжелыми металлами [2; 17], при этом биологические свойства практически не затрагивались, их изучение, совмещенное с анализом химических свойств, начато с 2010 г. [9; 6; 20].

Целью данной работы является обобщение сведений исследования биологических показателей состояния микробного сообщества почв г. Ярославля за последние годы. Нами изучались почвы различных функциональных зон трех районов г. Ярославля, но акцент делали на почвах парков, которые сравнивали с почвами промзон. На каждой из территорий закладывалось по четыре участка 10x10 м, пробы отбирали методом конверта и усредняли; при отсутствии возможности заложить на местности участки стандартной конфигурации закладывали участок в форме ленты 10 x 50 м. В Красноперекоском районе были исследованы почвы Петропавловского парка и территория около фабрики «Русьмебель». В Ленинском районе обследовали почвы Юбилейного парка и участок промзоны на Республиканском проезде в 100–150 м юго-западнее ЯМЗ. В Заволжском районе исследовали почву Тверицкого бора; промзона этого района представлена территорией севернее завода ЯЗДА. Отбор проводили в одно и то же время года: с последней декады сентября по первую декаду октября в 2019, 2020 и 2021 гг. Отбор, хранение и подготовку почвенных образцов к анализу проводили по стандартным методикам [16].

Определяли гранулометрический состав и химические свойства: обменную кислотность pH_{KCl} потенциметрически, содержание органического углерода – методом сухого сжигания на CHNS-анализаторе Elementar Vario ELIII [7] и гумус – по И. В. Тюрину. Биологическими показателями были активность каталазы (по А. Ш. Галстяну) [13] и респираторная активность, включавшая скорость базального $V_{БД}$ и субстрат-индуцированного дыхания $V_{сид}$, расчет углерода микробной массы $C_{мик}$ и микробного коэффициента QR [1; 11]. Дыхательные показатели определяли на газовом хроматографе Хроматэк-Кристалл 5000.2 на базе почвенного стационара МГУ им. М. В. Ломоносова. Статистическая обработка данных проводилась с использованием сервисов MSExcel.

Скорость базального дыхания ($V_{БД}$) отражает интенсивность минерализации органического вещества [1; 8]. В почве промышленных зон г. Ярославля отмечен значительный разброс показателя $V_{БД}$: 4,4–15,4 мкг CO_2 -C/г почвы в час (см. табл. 1), указывающий на существенные различия протекания процесса разложения органики, что согласуется с данными А. А. Вершинина [4; 8; 11], указывающего на рост показателя в промышленных зонах с интенсивным органическим загрязнением, запускающим процесс минерализации. По убыванию показателя почвы промзоны можно выстроить в следующий ряд: фабрика «Русьмебель», ЯЗДА, ЯМЗ; т. е. наибольшее органическое загрязнение почвы можно предполагать вблизи фабрики «Русьмебель». Парковые территории имеют более низкую скорость базального дыхания. При сравнении по этому показателю почв промзон и рекреационных территорий внутри районов обнаружено, что снижение базаль-

ного дыхания в Тверицком бору происходит в среднем в 7 раз, в Юбилейном парке в 6, а в Петропавловском парке в 12 раз. В Юбилейном парке нами были установлены самые низкие значения $V_{\text{БД}}$. Это означает, что минерализация органики в почве данного парка протекает слабо и имеет место нарушение круговорота углерода.

Причинами изменений может быть несколько факторов, в том числе уплотнение и загрязнение почвы. В Тверицком бору мы отмечаем колебания скорости базального дыхания по годам исследования, которые зафиксированы и для других дыхательных показателей. По нашим данным в Тверицком бору усилился пресс бездорожной рекреации из-за роста населения на прилегающих к бору территориях, а также отмечено загрязнение свинцом и мышьяком выше ОДК для кислых супесчаных почв [20].

Скорость субстрат-индуцированного дыхания ($V_{\text{сид}}$) измеряется при добавлении глюкозы, поэтому она в несколько раз больше $V_{\text{БД}}$ и характеризует активность микробного пула. В промзонах самый высокий показатель зафиксирован вокруг фабрики «Русьмебель», в зонах рекреации падает в среднем 6–12 раз. При этом в Тверицком бору отмечены скачкообразные изменения скорости субстрат-индуцированного дыхания за три года исследования: активность его микробного сообщества сильно зависит от внешних условий, подвержена колебаниям и дестабилизирована. В Юбилейном парке микробное сообщество претерпевает постепенные изменения, сопровождающиеся ростом активности микробного пула, однако стабильный по годам, но довольно низкий относительно других парковых почв уровень минерализации органических веществ указывает на возможную недостаточность режима питания микробного сообщества. Микробное сообщество Петропавловского парка характеризуется как стабильное, может поддерживать гомеостаз, не меняя свои респираторные показатели при привычных флуктуациях внешних условий. Почвы промышленных зон имеют запас углерода микробной массы $C_{\text{мик}}$ в интервале значений 1143–2645 мкг C/g^{-1} , что согласуется с данными других авторов [4; 11]. В почвах парков и лесопарка величина показателя снижается в 4–7 раз, не достигая значений фоновых почв. В почве Петропавловского парка отмечена стабилизация $C_{\text{мик}}$ в среднем диапазоне значений по годам исследования 366,2–401,3 мкг C/g^{-1} , что указывает на устойчивость микробного пула и рассматривается нами как благоприятная ситуация. В Юбилейном парке и особенно в Тверицком бору отмечены резкие колебания запаса микробной биомассы по годам (см. табл. 1), связанные с дестабилизирующим воздействием на микробное сообщество рекреации и загрязнениями.

В Юбилейном парке за три года исследований отмечен постепенный рост углерода микробной массы (в 1,9 раза за три года), что свидетельствует об изменяющихся условиях. Отмечено также, что характер изменения $C_{\text{мик}}$ по годам коррелирует с изменениями активности каталазы во всех исследованных образцах и указывает на прямую взаимосвязь запаса микробной массы и активности каталазы. Величина коэффициента микробного дыхания QR (отношение величины базального к субстрат-индуцированному дыханию) интегрально оценивает состояние микробного сообщества и дает представление о запасах питательных веществ в почве, устойчивости системы микробного сообщества, отражает степень антропогенного или климатического воздействия на почвенные сообщества [4]. При этом $QR < 0,1$ свидетельствует об истощении и деградации почвенной микробиоты, QR в диапазоне 0,1–0,2 характеризует устойчивые сообщества и свидетельствует об отсутствии нарушений, возрастание коэффициента до 0,2–0,3 показывает слабую, 0,3–0,5 – среднюю, 0,5–1,0 – сильную степени нарушенности микробиоты почв вследствие неблагоприятных воздействий на почву; QR более 1,0 свидетельствует о катастрофической степени деградации микробного сообщества и интенсивном разложении органического вещества [1].

Почвами со слабо дестабилизированным микробным сообществом по величине QR являются промзоны у ЯЗДА ($QR=0,28$) и фабрики «Русьмебель» ($QR = 0,23$), при этом импактная зона севернее ЯМЗ характеризуется устойчивым сообществом ($QR = 0,17$). Почвы рекреационных зон по этому параметру неоднородны. В Тверицком бору отмечены значения QR от 0,3 до 0,4, указывающие на среднюю степень нарушенности, превосходящую промышленные зоны. Мы связываем такой уровень нарушений в первую очередь с супесчаным гранулометрическим составом почвы бора, менее устойчивым к нарушениям; возросший рекреационный пресс и загрязнение дополнительно дестабилизируют ситуацию. Сообщество почвы Юбилейного парка характеризуется по годам исследования стабильной $V_{\text{БД}}$, нарастающей $V_{\text{сид}}$ и постепенным ростом $C_{\text{мик}}$ при снижающемся от 0,17 до 0,08 коэффициенте микробного дыхания, что, на наш взгляд, может быть охарактеризовано как неустойчивое равновесие при возникающем дефиците питательных веществ. Микробный пул почвы Петропавловского парка на протяжении трех лет исследования сохранял стабильность, сообщество устойчиво, коэффициент не отклоняется от значений 0,13–0,14.

Таким образом, сравнивая дыхательные показатели микробного сообщества городских территорий, удалось выявить нарушения, проявляющиеся в течение последних лет в почве Тверицкого бора, которые свидетельствуют о наличии отклонений в функционировании микробного сообщества, ведущих к нарушению круговорота углерода в его экосистеме и выполнения почвой ряда экологических функций.

Таблица 1

Химические и биологические показатели верхнего горизонта почв промышленных и парковых территорий г. Ярославля

Показатели	Точки отбора												Значение показателя для фоновых почв			
	Заволжский р-н			Красноперекопский р-н			Ленинский р-н			ЯМЗ 2019	Юбилейный парк					
	ЯЗДА 2019	2019	2020	2021	Фабр. «Русь-мебель» 2019	2019	2020	2021	2019		2020	2021				
Гранулометрич. состав	средний суглинок	супесь-легкий суглинок			средний суглинок	легкий суглинок			легкий-средний суглинок			супесь	средний суглинок			
pH _{KCl}	5,1	–	4,5±0,31	5,3±0,08	6,0	–	6,3±0,27	6,9±0,32	–	–	–	6,4	–	5,9±0,20	6,8±0,23	4,5–5,5
Орг. углерод, %	1,4	5,0	–	–	4,6	3,6	–	–	–	–	–	1,8	2,9	–	–	2–4%
Гумус, %	–	8,6	–	3,2±0,27	–	6,2	–	1,7±0,62	–	–	–	4,9	–	–	1,6±0,32	1,5–3%
Акт. каталазы, O ₂ см ³ /г за 1 мин	0,4±0,1	2,10±0,71	1,80±0,52	1,9±0,26	1,1±0,21	1,2±0,33	1,8±0,81	2,42±0,68	1,41±0,27	1,93±0,27	2,02±0,29	1,2±0,3	1,41±0,27	1,93±0,27	2,02±0,29	2,0–4,0
C _{мик} , мкг С/г	1463,4	356,7	125,56±51,3	205,7±99,7	2645	366,16	396,6±116,5	401,2±192	192,5	296,2±180,5	370,3±76,9	1142,7	192,5	296,2±180,5	370,3±76,9	950–1350
V _{бд} , мкг CO ₂ -C/г почвы в час	10,18	2,64	1,15±0,2	1,74±0,7	15,45	1,18	1,31±0,1	1,3±0,4	0,82	0,75±0,19	0,78±0,36	4,83	0,82	0,75±0,19	0,78±0,36	5–6
V _{сид} , мкг CO ₂ /г почвы	36,54	8,90	3,13±1,3	5,13±2,5	66,05	9,14	9,90±2,9	10,01±4,8	4,80	7,39±4,5	9,24±1,9	28,53	4,80	7,39±4,5	9,24±1,9	25–30
Коеф. микробн. дыхания (QR)	0,28	0,30	0,40	0,34	0,23	0,13	0,14	0,13	0,17	0,1	0,08	0,17	0,17	0,1	0,08	0,1–0,2

Литература

1. Ананьева Н. Д. Микробиологические аспекты самоочищения и устойчивости почв. М., 2003. 226 с.
2. Беляев В. А., Иванова Т. Г. Современное состояние и мониторинг почвенного покрова южного промышленного узла г. Ярославля // Чтения Ушинского. Естествознание: исследование и обучение: сборник материалов конференции. Ярославль: ЯГПУ, 2010. С. 138–145.
3. Биомасса и дыхательная активность почвенных микроорганизмов в антропогенно-измененных экосистемах (Московская область) / К. В. Иващенко, Н. Д. Ананьева, В. И. Васенев и др. // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1077–1088.
4. Вершинин А. А., Петров А. М., Каримуллин Л. К. Дыхательная активность почв в окрестностях Нижнекамского промышленного комплекса // Российский журнал прикладной экологии. 2017. № 2. С. 31–34.
5. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на биологические свойства почв г. Ростова-на-Дону / О. А. Капралова, С. И. Колесников, Т. В. Денисова, К. Ш. Казеев, Е. В. Налета. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального ун-та, 2014. 148 с.
6. Волкова И. Н., Башкинова О. В., Романычева А. А. Биологический мониторинг почв южной промышленной зоны г. Ярославля // Вестник ОГУ. 2011. № 12. С. 34–36.
7. ГОСТ 23740-79. Грунты. Методы лабораторного определения содержания органических веществ. М.: Изд-во стандартов, 1987. 19 с.
8. Дыхательная активность дерново-карбонатной почвы, загрязненной дизельным топливом / А. А. Вершинин и др. // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 7. С. 168–173.
9. Изменение структуры микробных сообществ почв промышленного пригорода под влиянием комплексного антропогенного воздействия / О. В. Башкинова, И. Н. Волкова, А. А. Романычева, О. Ю. Позднякова, Г. А. Осипов // Проблемы агрохимии и экологии. 2011. № 3. С. 58–64.
10. Количественная оценка влияния рекреации на растительность, подстилку и плотность почв лесопарков Москвы / В. А. Кузнецов, И. М. Рыжова, В. М. Телеснина, Г. В. Стома // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2015. № 1. С. 21–29.
11. Коэффициент микробного дыхания различных типов почв в условиях нефтяного загрязнения / А. А. Вершинин и др. // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 4. С. 103–106.
12. Кузнецов В. А., Стома Г. В. Влияние рекреации на лесные городские ландшафты (на примере национального парка «Лосинный остров» г. Москвы) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2013. № 3. С. 27–33.
13. Мелехова О. П., Егорова Е. И., Евсеева Т. И. Биологический контроль окружающей среды: биоиндикация и биотестирование. М.: Академия, 2007. 288 с.
14. Оценка применимости показателей ферментативной активности в биодиагностике и мониторинге почв / Е. В. Даденко, Т. В. Денисова, К. Ш. Казеев, С. И. Колесников // Поволжский экологический журнал. 2013. № 4. С. 385–393.
15. Почвы и техногенные поверхностные образования в городских ландшафтах / Г. В. Ковалева, В. Т. Старожилов, А. М. Дербенцева, А. В. Назаркина и др. Владивосток: Дальнаука, 2012. 159 с.
16. Рассадина Е. В., Климентова Е. Г. Биодиагностика и индикация почв. Ульяновск: УлГУ, 2016. 186 с.
17. Рохмистров В. Л., Иванова Т. Г. Изменение дерново-подзолистых почв в условиях крупного промышленного центра // Почвоведение. 1985. № 5. С. 71–76.
18. Стома Г. В., Манучарова Н. А., Белокопытова Н. А. Биологическая активность микробных сообществ в почвах некоторых городов России // Почвоведение. 2020. № 6. С. 703–715.
19. Терехова В. А. Биотестирование экотоксичности почв при химическом загрязнении: современные подходы к интеграции для оценки экологического состояния (обзор) // Почвоведение. 2022. № 5. С. 586–599.
20. Тяжелые металлы в почвах различных функциональных зон Ярославля, Рыбинска и Тутаева / И. Н. Волкова, Е. Д. Волошина, Г. О. Иванчук, Г. В. Фролов // Экология родного края: проблемы и пути их решения: материалы XVIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. Киров: Вятский государственный университет, 2023. С. 45–51.

The state of park soils in the city of Yaroslavl according to biodiagnostics

I. N. Volkova, E. D. Voloshina

P. G. Demidov Yaroslavl State University,

14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

The respiratory and catalase activity of the upper soil horizons of three districts of the city Yaroslavl with different functional load was studied. It has been established that the microbial community of park soils significantly destabilized by recreational pressure and pollution. A particularly significant (medium) degree of disturbance in terms of the value of the microbial coefficient QR was noted in the Tveritsky Bor forest park.

Keywords: urban soils; microbial community; respiratory activity; microbial respiration coefficient; recreational load; pollution; carbon cycle

К изучению лишайников особо охраняемой природной территории «Ляпинский бор» (г. Ярославль)

Г. В. Кондакова, Д. С. Караванова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: gvkondakova@mail.ru

Представлены результаты лишайниковых исследований, проведенных на территории памятника природы «Ляпинский бор» (г. Ярославль). Обсуждаются наиболее интересные и ценные находки.

Ключевые слова: биоразнообразие; лишайники; редкие виды; особо охраняемые природные территории; памятник природы; загрязнение среды

Одной из важнейших проблем, актуальных в настоящее время, является изучение и сохранение биологического разнообразия, в том числе разнообразия лишайников. В настоящее время описано более 20 тысяч видов лишайников, однако их глобальное разнообразие может достигать 30–32 тысяч видов. В России насчитывается около 3540 видов, в Ярославской области (ЯО) – 305 видов [1; 2], однако разнообразие лишайников региона всё ещё раскрыто не в полной мере. Потенциальными объектами новых находок являются территории, которые не были ранее изучены в лишайниковом отношении. К таким объектам относится, в частности, Ляпинский бор, расположенный в Заволжском районе г. Ярославля на левом берегу р. Волги. Бор является особо охраняемой природной территорией, памятником природы (ПП) ландшафтного профиля, имеет региональный статус охраны и включает 4 участка с общей площадью 42 га (20; 7,5; 9,0 и 5,5 га) [3].

Основным типом растительности является сосняк мелкотравный зеленомошный, который занимает 97 % общей площади ПП. Подлесок распределён неравномерно, плохо развит, представлен в основном рябиной (*Sorbus aucuparia* L.), осинкой (*Populus tremula* L.), встречаются липа сердцевидная (*Tilia cordata* Mill.), клён американский (*Acer negundo* L.) Территория бора активно используется в течение всего года как рекреационная зона и подвержена значительной антропогенной нагрузке. На территории ПП выявлено 217 видов животных и растений, в том числе 2 вида растений, включенных в Красную книгу Ярославской области [4]. О разнообразии лишайников имеются лишь предварительные сведения, полученные нами при изучении первого участка ПП [5; 6], что определило необходимость проведения дальнейших исследований.

Целью данной работы было изучение биоразнообразия лишайников на всей территории ПП «Ляпинский бор». В задачи исследования входило: изучить разнообразие лишайников бора; провести таксономический и экологический анализ выявленной лишайниковой биоты; выявить редкие для области виды.

Сбор материала проводили маршрутным методом в 2021–2022 г.г. на всех 4-х участках бора (рис. 1). Маршруты выбирали с целью охвата наибольшего количества экотопов. Обследовали различные субстраты: живые деревья, валеж, пни, почву. Камеральную обработку собранных образцов осуществляли с помощью общепринятых методик [7]. Номенклатура видов и авторы таксонов даны согласно постоянно обновляющейся электронной базе данных «Index Fungorum» [8].



Рисунок 1. Карта-схема границ и номера участков ПП «Ляпинский бор».

Для оценки сходства видового состава лишайников различных участков ПП использовали коэффициент флористического сходства Жаккара (K_j); коэффициент встречаемости (R) рассчитывали по формуле: $R=(a \times 100)/N$, где a – число субстратов, на которых данный вид встречается, N – общее число субстратов. Жизненные формы выделяли по системе Н. С. Голубковой на уровне классов (накипные, листоватые, кустистые и чешуйчато-кустистые) [9], эколого-субстратные группы – на основании обнаружения вида на том или ином субстрате и с учётом сведений из источников литературы [10; 11].

Выявленные виды относятся к четырем жизненным формам: накипные (40 %), листоватые (35 %), кустистые (16 %) и чешуйчато-кустистые (9 %). Среди эколого-субстратных групп преобладают эпифито-эпиксильные виды, которые развиваются как на стволах и ветвях живых деревьев, так и на пнях, разлагающейся древесине (23 вида). Кроме них, присутствуют эпифитные (9 видов), факультативные эпигейные, заселяющие наряду с почвой кору деревьев и кустарников, древесину, мхи (5 видов) и эврисубстратные, способные развиваться на различных субстратах, не проявляющие субстратной специфичности (6 видов). Нами не обнаружена группа облигатных эпигейдов, что является результатом рекреационного воздействия на почву (вытаптывание, разведение костров, захламление) и её задернения (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика лишайнобиоты обследованных участков ПП «Ляпинский бор»

Вид	Эколого-субстратная группа	Жизненная форма	Участок			
			1	2	3	4
1	2	3	4	5	6	7
<i>Athallia pyracea</i> (Ach.) Arup et al.	ЭФ-ЭК	Н		Л		
<i>Bryoria capillaris</i> (Ach.) Brodo et D. Hawksw.	ЭФ	К	Б, С			
<i>B. fuscescens</i> (Gyeln.) Brodo et D. Hawksw.	ЭФ	К	С			
<i>B. implexa</i> (Hoffm.) Brodo et D. Hawksw.	ЭФ	К			Б	
<i>Caloplaca cerina</i> (Hedw.) Th. Fr.	ЭФ	Н		Л		
<i>Candelariella vitellina</i> (Hoffm.) Müll. Arg.	ЭВС	Н		Л, Р		
<i>Cetraria sepincola</i> (Ehrh.) Ach.	ЭФ-ЭК	Л	С		Б	С
<i>Chaenotheca ferruginea</i> (Turner ex Sm.) Mig.	ЭФ-ЭК	Н	С, Д			
<i>Cladonia chlorophaea</i> (Flörke ex Sommerf.) Spreng.	ФЭГ	ЧК	Д	С		Д
<i>C. coniocraea</i> (Flörke) Spreng.	ФЭГ	ЧК	С, Д	С, Д	Д	
<i>C. fimbriata</i> (L.) Fr.	ФЭГ	ЧК	С, Д		Д	
<i>C. macilenta</i> Hoffm.	ФЭГ	ЧК	Д			
<i>Evernia mesomorpha</i> Nyl.	ЭФ-ЭК	К	Ос		С	Ос
<i>E. prunastri</i> (L.) Ach.	ЭФ-ЭК	К			Б, С	Ос
<i>Hypocenomyce scalaris</i> (Ach.) M. Choisy	ЭФ-ЭК	Н	С	С	С	С
<i>Hypogymnia physodes</i> (L.) Nyl.	ЭФ-ЭК	Л	Б, Ос, С	С	С	С
<i>H. tubulosa</i> (Schaer.) Hav.	ЭФ-ЭК	Л	С			
<i>Lecanora albella</i> (Pers.) Ach.	ЭФ	Н		Л		
<i>Lecanora albellula</i> (Nyl.) Th. Fr.	ЭФ-ЭК	Н	С	Л, Р		К
<i>L. allophana</i> Nyl.	ЭФ	Н			Ос	
<i>L. argentata</i> (Ach.) Röhl.	ЭФ	Н		С	С	
<i>L. symmicta</i> (Ach.) Ach.	ЭФ-ЭК	Н	Ос	Л, С	Б, Ос, С	Ос
<i>L. varia</i> (Hoffm.) Ach.	ЭФ-ЭК	Н		Л	Д	

1	2	3	4	5	6	7
<i>Lecidella elaeochroma</i> (Ach.) M. Choisy	ЭФ-ЭК	Н		Л	Ос	К
<i>L. euphorea</i> (Flörke) Kremp.	ЭФ-ЭК	Н	Ос	Л, С	С	
<i>Lepraria</i> sp.	ЭФ-ЭК	Н	С	С	С	С
<i>Melanohalea olivacea</i> (L.) O. Blanco et al.	ЭФ-ЭК	Л	Ос, С	С	Б, С	С
<i>Parmelia sulcata</i> Taylor	ЭВС	Л	Б, Ос, С	Л, С	Ос, С	К, С
<i>Parmeliopsis ambigua</i> (Hoffm.) Nyl.	ЭФ-ЭК	Л	С		С	С
<i>Peltigera canina</i> (L.) Willd.	ФЭГ	Л	П			
<i>Phaeophyscia orbicularis</i> (Neck.) Moberg	ЭВС	Л	Ос	Л	Ос	
<i>Phlyctis argena</i> (Ach.) Flot.	ЭФ-ЭК	Н		Р		
<i>Physcia adscendens</i> H. Olivier	ЭФ-ЭК	Л	Ос	Л	Д	Б, К
<i>Ph. stellaris</i> (L.) Nyl.	ЭФ-ЭК	Л	Ос	Л	Ос, Д	К
<i>Ph. tenella</i> (Scop.) DC.	ЭВС	Л	Ос	Л	К	Б
<i>Physconia distorta</i> (With.) J. R. Laundon	ЭФ-ЭК	Л			Ос	
<i>Platismatia glauca</i> (L.) W. Culb. et C. Culb.	ЭФ-ЭК	Л	С			
<i>Pseudevernia furfuracea</i> (L.) Zopf	ЭФ	К	С			
<i>Psilolechia lucida</i> (Ach.) M. Choisy	ЭВС	Н	С			
<i>Pycnora praestabilis</i> (Nyl.) Hafellner	ЭФ-ЭК	Н	С		С	
<i>Usnea hirta</i> (L.) F.H. Wigg.	ЭФ	К	С	С		
<i>Vulpicida pinastri</i> (Scop.) J.-E. Mattsson et M.J. Lai	ЭФ-ЭК	Л			С	
<i>Xanthoria parietina</i> (L.) Th. Fr.	ЭВС	Л	Ос, С	Л	К, Д	К
ИТОГО видов:			31	23	26	17

Примечание: ЭФ – эпифитные, ЭФ-ЭК – эпифито-эпиксилные, ФЭГ – факультативные эпигейные, ЭВС – эври-субстратные; Н – накипные, Л – листоватые, К – кустистые, ЧК – чешуйчато-кустистые; Б – берёза, К – клён, Л – липа, Ос – осина, Р – рябина, С – сосна, Д – разлагающаяся древесина, П – почва.

Сравнение участков показало невысокую степень флористического сходства. Наиболее близки по видовому составу участки 3 и 4 ($K_j = 0,54$), что можно объяснить наибольшим фитоценоотическим сходством территорий и их удалённостью от городской и дачной застройки. На всех участках наибольшее видовое разнообразие отмечено на сосне – 27 видов, на осине обнаружено 16 видов, липе сердцевидной – 15, берёзе – 10, клёне – 6, рябине – 3, разлагающейся древесине – 9, почве – 1 вид. Примесь лиственных пород в сосняке увеличивает разнообразие лишенобиоты бора, поскольку есть виды, встреченные нами только на этих породах. Чаще всего встречаются *Parmelia sulcata*, *Physcia adscendens* и *Xanthoria parietina* ($R=62,5\%$), характерные для умеренно антропогенно измененных местообитаний [12]. Виды, чувствительные к загрязнению, обнаружены в основном единично. Среди них, в частности, *Bryoria fuscescens*, *Bryoria implexa*, *Hypogymnia tubulosa*, *Parmeliopsis ambigua*, *Pseudevernia furfuracea*, *Vulpicida pinastri* и некоторые другие представители естественной лесной лишенобиоты. Это является следствием как рекреационного воздействия, о котором уже было сказано выше, так и техногенной нагрузки на территорию бора, краевые части которого, непосредственно соседствующие с автотрассами, подвергаются загрязнению от транспортных средств.

Большинство найденных на обследованных участках ПП «Ляпинский бор» лишайников являются широко распространёнными, обычными видами. Однако нами обнаружены два редких вида, вторые находки на территории ЯО – это *Psilolechia lucida* и *Pycnora praestabilis*. Первый рассеянно встречается

в южно-таежных и хвойно-широколиственных лесах Владимирской, Костромской, Московской, Рязанской и Тверской областей, известна единичная находка в Липецкой области. Нами обнаружен на участке 1, на коре сосны у основания, ранее для ЯО был известен по находке в 2014 г. на территории ПП «Тверский парк», на коре сосны [13]. Второй вид рассеянно встречается в Центральной России, отмечен в Тверской, Липецкой, Рязанской, Орловской и Брянской областях. В нашем исследовании обнаружен дважды на участках 1 и 3 на коре сосны, ранее для ЯО был известен по находке в 2018 г. на территории НП «Плещеево озеро» в сфагновом сосняке урочища Блудово болото, на древесине соснового пня [2].

Литература

1. Урбанавичюс Г. П., Урбанавичене И. Н. Разнообразие и распространение лишайников России // Флора лишайников России: биология, экология, разнообразие, распространение и методы изучения лишайников. М., СПб.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. С. 161–186.
2. Новые и редкие лихенологические находки в Ярославской области (Центральная Россия) / Е. Э. Мучник, Г. В. Кондакова, Л. А. Конорева, А. Г. Пауков // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2018. № 1. С. 171–182.
3. ООПТ России. Ляпинский бор // Информационно-аналитическая система ООПТ РФ: сайт. URL: <http://oort.aagi.ru/oort/Ляпинский-бор/> (дата обращения: 08.05.2023).
4. Красная книга Ярославской области. Ярославль: Академия 76, 2015.
5. Кондакова Г. В., Караванова Д. С., Омётова Д. Ю. Первые микологические исследования на территории ООПТ «Ляпинский бор» (г. Ярославль) // Современная микология в России. Т. 9. Вып. 2. Материалы 5-го Съезда микологов России. М.: Национальная академия микологии, 2022. С. 81–83.
6. Караванова Д. С., Кондакова Г. В. Лишайники Памятника Природы «Ляпинский бор» // Актуальные проблемы биологии, экологии и химии: тезисы докладов конференции. Ярославль: ЯрГУ, 2022. С. 34.
7. Степанчикова И. С., Гагарина Л. В. Сбор, определение и хранение лихенологических коллекций // Флора лишайников России: биология, экология, разнообразие, распространение и методы изучения лишайников. М., СПб.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. С. 204–219.
8. Index Fungorum // База данных “Index Fungorum”: сайт. URL: <http://www.indexfungorum.org> (дата обращения: 08.05.2023).
9. Голубкова Н. С. Анализ флоры лишайников Монголии. Л.: Наука, 1983. 281 с.
10. Мучник Е. Э., Инсарова И. Д., Казакова М. В. Учебный определитель лишайников Средней России (учебно-методическое пособие). Рязань: Изд-во РГУ имени С. А. Есенина, 2011. 360 с.
11. Цуриков А. Г. Предварительные сведения о напочвенных лишайниках Беларуси // Вестник Оренбургского государственного педагогического университета. 2020. № 4 (36). С. 221–231. URL: http://vestospu.ru/archive/2020/articles/12_36_2020.pdf. DOI: 10.32516/2303-9922.2020.36.12 (дата обращения: 08.05.2023).
12. Трасс Х. Х. Классы полеотолерантности лишайников и экологический мониторинг // Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Л.: Гидрометеиздат, 1985. Т. 7. С. 122–137.
13. О новых видах лишайников Ярославской области / Е. Э. Мучник, Г. В. Кондакова, А. С. Вятер, Н. Е. Герасимова // Вестник ТвГУ. Сер. Биология и экология. 2014. № 2. С. 124–129.

To the study of the lichens of the specially protected area “Lyapinsky pine forest” (Yaroslavl)

G. V. Kondakova, D. S. Karavanova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: gvkondakova@mail.ru

The results of the lichenological researches performed on the territory of the natural monument “Lyapinsky Pine Forest” are presented. The most interesting and valuable findings are discussed.

Keywords: biodiversity; lichens; rare species; specially protected areas; natural monument; environmental pollution

Орхидные умеренного климата северного полушария: эколого-физиологические исследования

О. А. Маракаев

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: marakaev@uniyar.ac.ru

Рассмотрены основные направления исследований эколого-физиологических особенностей у орхидных (Orchidaceae) умеренного климата северного полушария. Отмечено, что по многим аспектам их физиологии данные отсутствуют или фрагментарны. Обсуждаются возможные причины недостаточной изученности «северных» орхидей с позиций физиологии, перспективы проведения подобных исследований и их актуальность.

Ключевые слова: орхидные; фотосинтетический аппарат; микосимбиотрофия; ассоциативные микроорганизмы; вторичный покой; биохимический состав

Экологическая физиология растений рассматривает обмен веществ и энергии между растительными организмами и средой, а также пути их адаптации к условиям существования. Традиционными объектами изучения для нее являются сельскохозяйственные и культурные виды. В настоящее время с использованием современных молекулярно-генетических и биохимических методов активно исследуются растения *in vitro*, культуры клеток, протопласты и субклеточные структуры. Экологическая физиология рассматривает виды в различных природных и антропогенно модифицированных местообитаниях. Особое внимание уделяется адаптации к стрессовым условиям окружающей среды. Изучаются различные экологические группы и жизненные формы. Однако редкие, исчезающие и нуждающиеся в охране виды растений крайне редко становятся объектом эколого-физиологических исследований.

На основе исследований, проводящихся в лаборатории физиологии и биохимии растений Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова, сделана попытка проанализировать перспективные направления и актуальность изучения редких видов флоры умеренного климата северного полушария – орхидных (Orchidaceae) – с позиций экологической физиологии.

Орхидные умеренного климата северного полушария представляют собой многолетние травянистые растения, у которых функцию запасных органов выполняют корневища или стеблекорневые тубероиды [1]. Их особенностями являются высокоспециализированная энтомофилия, огромная семенная продуктивность, мелкие с недифференцированным зародышем семена и сложность их прорастания, связанная с участием микоризообразующих грибов, формирование специфической структуры – протокорма, возможность подземного роста и развития проростков, сравнительно длительное у ряда видов достижение генеративного возрастного состояния, микотрофные отношения взрослых растений, обуславливающие, в том числе, возможность их продолжительного вторичного покоя [23]. Орхидным свойственна «узкая» экологическая амплитуда, определяющая их высокую чувствительность к меняющимся абиотическим и биотическим факторам окружающей среды [1].

Перечисленные особенности во многом обуславливают редкость орхидных в природных местообитаниях. Уменьшение их численности связано также с антропогенным фактором, действие которого приводит к сокращению или исчезновению местообитаний, прямому уничтожению редких видов – сбору или выкапыванию из-за декоративных и лекарственных свойств. Все это позволяет рассматривать орхидные как символ глобальной охраны растений на международном, государственном и региональном уровнях. Из 139 видов орхидных, произрастающих на территории России [3], 66 внесены в Красную книгу Российской Федерации (2008) и практически все – в региональные Красные книги. В Красную книгу Ярославской области включено 27 видов орхидных [4].

Представители орхидных умеренного климата северного полушария произрастают в самых разнообразных экологических условиях и на протяжении своего ареала могут встречаться в нескольких типах фитоценозов [2]. Экологические факторы оказывают непосредственное влияние на важнейшие процессы их жизнедеятельности: фотосинтез, дыхание, водный обмен, минеральное питание, – определяя особенности роста и развития. В свою очередь, физиолого-биохимические процессы отражают особенности и степень адаптации разных видов к условиям обитания.

Фотосинтетический аппарат орхидных северных широт изучен недостаточно. Известно также о площади ассимилирующей поверхности и значениях ее удельной плотности, повышенном содержании хлорофилла *b*, высоком уровне каротиноидов и разнообразии ксантофиллов в листьях некоторых видов [5]. Адаптационные изменения в организации ассимиляционного аппарата, формировании пигментных систем имеют решающее значение для обеспечения эффективной фотосинтетической продуктивности ор-

хидных. Это, в свою очередь, является необходимым условием для оптимального протекания процессов их жизнедеятельности, а также залогом успешного роста и развития в естественных условиях.

Особый интерес представляет антоциановая пигментация листьев некоторых орхидных, например рода *Dactylorhiza*. Функциональная роль антоцианов – водорастворимых пигментов фенольной природы – связана прежде всего с оптическим экранированием клеток мезофилла листа, то есть задерживанием избыточной фотосинтетически активной радиации [18]. Антоциановая пигментация листьев варьирует по интенсивности, занимаемой площади и характеру локализации у разных видов орхидных. Она различается у одного вида в зависимости от возрастного состояния особи, расположения ассимилирующих органов и заметно меняется в течение вегетации, становясь менее выраженной к ее завершению. Результаты исследований растений других семейств позволяют полагать, что антоциановая пигментация молодых листьев защищает их от повреждения солнечным излучением, особенно вероятного в весенний период, когда при солнечной погоде возможны существенные колебания температуры. Известно также, что значение антоцианов этим не ограничивается. Вопросы функциональной значимости антоциановых пятен и причины различий в характере их проявления на листьях орхидных до настоящего времени остаются неизученными.

Данные о состоянии фотосинтетического аппарата орхидных могут быть полезны при проведении мониторинговых исследований их ценопопуляций [12]. Как известно, наряду с учетом численности и возрастного состава особей, актуально определение их жизнеспособности, проявляющейся в мощности вегетативных и генеративных органов, устойчивости к неблагоприятным воздействиям [9]. В большинстве случаев для такой оценки используют высоту побега, число листьев, их линейные размеры, количество цветков и плодов в соцветии, семенную продуктивность и др. Однако показатель площади листьев для этого не применяется. Между тем он свидетельствует об оптических свойствах фотосинтетического аппарата, полноте поглощения световой энергии. Информативным является также содержание сухой массы [12; 22], свидетельствующее о соотношении процессов биосинтеза ассимилятов при фотосинтезе и их использования в дыхании. Эти показатели демонстрируют фотосинтетическую продуктивность и позволяют на организменном уровне достаточно объективно судить о физиологическом состоянии растений.

Микосимбиотрофия – облигатное условие нормального прохождения жизненного цикла орхидных, обеспечивающее их успешный рост и развитие [23; 24]. Исследователи указывают на сопряженность некоторых физиологических процессов у растения-хозяина и микоризного гриба [6; 17; 24], но принципиальные вопросы транспорта питательных веществ и минеральных элементов между симбионтами, в частности направления их тока и механизмы поглощения растительными клетками, требуют дальнейшего изучения. Практически ничего не известно о состоянии микосимбионта в периоды вторичного и зимнего покоя орхидных [8], когда автотрофный партнер получает органические соединения исключительно гетеротрофным путем и в большей степени зависит от микоризного гриба. Недостаточно изучено влияние на микосимбиотрофию физиологического состояния орхидных, степени развития их надземной и подземной сферы, возрастного состояния и фаз сезонного развития, а также факторов среды [19]. Данные об этих аспектах микосимбиотрофии орхидных в литературе практически отсутствуют.

В настоящее время понимание микосимбиотических отношений у орхидных меняется в сторону их трактовки как многокомпонентной системы, включающей наряду с микоризными грибами и другие микроорганизмы. Показано, что ассоциативными симбионтами орхидных являются бактерии, которые могут синтезировать ростстимулирующие вещества [16; 20]. Сведения о симбиотических бактериях орхидных умеренного климата северного полушария немногочисленны [10; 15; 21; 25]. Незнанием являются их взаимодействия, которые могут играть существенную роль в регуляции онтогенеза, формировании и стабильном существовании симбиозов, а также в расширении экологической амплитуды растения-хозяина.

Вторичный покой – одно из интересных физиологических явлений в жизни орхидных, при котором на срок от одного года до нескольких лет прекращается образование надземных органов, и взрослые особи с покоящейся почкой возобновления живут гетеротрофно. Это происходит по разным причинам: неблагоприятные погодные условия, весенняя или летняя засуха, ослабление после первого цветения и др. [1]. В этом случае у автотрофных видов полностью исключается процесс фотосинтеза, а все необходимое питание они получают благодаря микосимбиотрофии. Важно отметить, что в период вторичного покоя орхидных некоторые процессы (синтез и распад органических веществ, изменение гормонального статуса подземных органов и др.) протекают, вероятно, весьма интенсивно, что обеспечивает в дальнейшем активный рост ассимиляционных и генеративных органов. Исследования этого явления могли бы прояснить многие вопросы, касающиеся онтогенеза редких видов и их адаптационного потенциала.

Физиолого-биохимические особенности онтогенеза «северных» орхидей должны стать предметом детальных исследований. Проблемам синтеза и распределения метаболитов, взаимодействия между производящими и потребляющими органами у этих растений уделяется недостаточное внимание [7; 13; 14]. О накоплении веществ вторичного происхождения, в том числе фенольных соединений, сведения также крайне ограничены [11]. Эти данные могли бы способствовать оценке роста и развития редких видов в течение вегетации и онтогенеза, выявлению характера влияния на них различных экологических факторов. Кроме того, изучение биохимических особенностей орхидных актуально в связи с их широкими лекарственными свойствами.

В заключение необходимо отметить, что орхидные умеренного климата северного полушария до настоящего времени остаются нетрадиционным объектом для физиологических исследований. По-видимому, это связано с их редкостью в природных условиях, небольшой численностью ценопопуляций и необходимостью охраны, что существенно ограничивает возможности отбора проб для исследований. Традиционные методы физиологии не могут в полной мере использоваться при изучении орхидных, так как зачастую связаны с повреждением растений, которое может негативно отразиться на их росте и развитии. В ряде случаев требуется изъятие особей из природы, чего нельзя допустить при работе с редкими видами. При исследовании физиологических особенностей орхидных в природных условиях дополнительным сдерживающим фактором может быть необходимость стандартизации и/или учета параметров окружающей среды для возможности дальнейшего адекватного сравнения получаемых результатов.

Решению этих проблем может способствовать более широкое использование в физиологических исследованиях экземпляров орхидных, получаемых в культуре *in vitro*. В некоторых случаях целесообразно изучать орхидные на коллекционных участках ботанических садов, в контейнерной культуре, возможно исследование ранее реинтродуцированных особей. Все это требует дальнейшего активного проведения работ по оптимизации биотехнологических методов размножения и культивирования орхидных. Необходима также разработка нетравмирующих методов исследования, использование портативного оборудования, обеспечивающего оценку физиологических параметров непосредственно в природных условиях и без повреждения растений.

Установление особенностей физиологии орхидных северных широт может способствовать раскрытию уникальных явлений их жизни, объяснению причин редкости и уязвимости этих растений. Функциональная диагностика должна быть важнейшей частью мониторинга их ценопопуляций с целью установления наиболее эффективного режима охраны. Результаты физиологических исследований могут быть полезны для оптимизации технологий культивирования орхидных *in vitro* и в условиях открытого грунта, что необходимо для сохранения и реинтродукции редких видов. Они также актуальны в связи с возможностью использования орхидных как лекарственных и декоративных растений.

В настоящей работе рассмотрены лишь некоторые аспекты жизнедеятельности орхидных, которые могут быть наиболее интересны с позиций физиологии. Необходимо отметить недостаточную изученность физиологических особенностей представителей этого семейства, произрастающих в умеренном климате северного полушария. По большинству рассмотренных вопросов данные отсутствуют либо носят фрагментарный характер, приурочены к отдельным этапам онтогенеза, фазам развития и экологическим условиям. Это существенно ограничивает наши представления о редких видах растений. Актуальным представляется разностороннее и глубокое изучение физиолого-биохимических процессов, обуславливающих онтогенез «северных» орхидей, что могло бы способствовать их успешному сохранению в естественных местообитаниях и более широкому культивированию в искусственных системах.

Литература

1. Вахрамеева М. Г., Варлыгина Т. И., Татаренко И. В. Орхидные России (биология, экология и охрана). М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. 437 с.
2. Вахрамеева М. Г., Татаренко И. В., Быченко Т. М. Экологические характеристики некоторых евразийских орхидных // Бюлл. МОИП. Отдел биол. 1994. Т. 99. Вып. 4. С. 75–82.
3. Ефимов П. Г. Орхидные России: систематика, география, вопросы охраны: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 1.5.9. СПб., 2022. 43 с.
4. Маракаев О. А. Орхидные // Красная книга Ярославской области. Ярославль: Академия 76, 2015. С. 114–138.
5. Маракаев О. А. Специфика фотосинтетического аппарата орхидных разных видов // Охрана и культивирование орхидей: мат. IX междунар. науч. конф. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2011. С. 290–294.
6. Маракаев О. А., Титова О. В. Активность окислительных ферментов и особенности развития микоризы в подземных органах *Dactylorhiza maculata* (L.) Соb на разных этапах онтогенеза // Бюлл. ГБС РАН. 2000. Вып. 180. С. 77–84.

7. Маракаев О. А., Титова О. В. Динамика содержания углеводов в вегетативных органах *Dactylorhiza maculata* (L.) Soó (Orchidaceae) разных возрастных состояний в зависимости от погодных условий // Бюлл. МОИП. Отдел биол. 2009. Т. 114. Вып. 4. С. 20–26.
8. Маракаев О. А., Холмогоров С. В. Динамика развития микосимбионта в подземных органах *Dactylorhiza maculata* (L.) Soó (Orchidaceae) в течение периодов вегетации и покоя // Поволжский экологический журнал. 2015. № 2. С. 193–203.
9. Марков М. В. Популяционная биология растений. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2012. 387 с.
10. Микроорганизмы, ассоциированные с подземными органами растений семейства Orchidaceae Средней полосы России / Н. В. Шеховцова, К. А. Первушина, О. А. Маракаев, С. В. Холмогоров, Г. А. Осипов // Проблемы агрохимии и экологии. 2010. № 4. С. 30–36.
11. Некоторые аспекты роста подземных органов пальчатокоренника пятнистого и накопления в них фенольных соединений на генеративном этапе онтогенеза / О. А. Маракаев, М. В. Целебровский, Т. Н. Николаева, Н. В. Загоскина // Известия РАН. Серия биол. 2013. № 3. С. 315–323.
12. Разработка нетравмирующего метода определения морфофизиологических параметров листьев орхидных (на примере *Dactylorhiza maculata* (L.) Soó / О. А. Маракаев, Ю. В. Богомоллов, А. В. Сидоров, Н. В. Загоскина // Бюлл. МОИП. Отд. биол. 2014. Т. 119. Вып. 5. С. 54–65.
13. Сечин Е. Н., Маракаев О. А., Гаврилов Г. Б. Аминокислотный состав вегетативных органов *Dactylorhiza maculata* (L.) Soó (Orchidaceae) // Химия растительного сырья. 2019. № 2. С. 135–143.
14. Сечин Е. Н., Маракаев О. А., Гаврилов Г. Б. Определение стеринного статуса генеративных особей пальчатокоренника пятнистого (*Dactylorhiza maculata* (L.) Soó) (Orchidaceae) методом ГХ-МС // Химия растительного сырья. 2020. № 4. С. 171–178.
15. Сидоров А. В., Зайцева Ю. В., Маракаев О. А. Ассоциативные бактерии *Dactylorhiza incarnata* L. Soó (Orchidaceae Juss.). Свидетельство о госрегистрации базы данных № 2022622850 от 11.11.2022.
16. Сидоров А. В., Зайцева Ю. В., Маракаев О. А. Влияние культуральной жидкости ассоциативных бактерий рода *Pseudomonas* на прорастание, морфогенез и рост *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soó (Orchidaceae) в культуре in vitro // Вестник ТГУ. Биология. 2020. № 51. С. 6–24.
17. Содержание фенольных соединений и состояние микосимбионта в вегетативных органах зимующей орхидеи / О. А. Маракаев, Т. Н. Николаева, А. К. Алявина, Н. В. Загоскина // Вестник ТвГУ. Серия: биол. и экол. 2007. № 4. С. 20–27.
18. Соловченко А. Е., Мерзляк М. Н. Оптическое экранирование как фотозащитный механизм растений. М.: А-Литера, 2010. 164 с.
19. Татаренко И. В., Варывдина И. В. Экспериментальное изучение микоризы и морфогенеза побегов *Dactylorhiza fuchsii* (Orchidaceae) в зависимости от интенсивности фотосинтеза // Бюлл. МОИП. Отдел биол. 2006. Т. 111. Вып. 4. С. 46–51.
20. Цавкелова Е. А. Структурно-функциональные особенности микробных сообществ эпифитных орхидей: биоразнообразие, роль и биотехнологическая значимость ассоциативных микроорганизмов: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.02.03, 03.01.06. М., 2021. 46 с.
21. Biotechnological potential of phosphate-solubilizing *Pseudomonas migulae* strain GEOT18 / A. A. Bychkova, Y. V. Zaytseva, A. V. Sidorov, A. S. Aleksandrova, O. A. Marakaev // International Journal of Agricultural Technology. 2022. V. 18 (4). P. 1403–1414.
22. Øien D.-I., Pedersen B. Seasonal Pattern of Dry Matter Allocation in *Dactylorhiza lapponica* (Orchidaceae) and the Relation Between Tuber Size and Flowering // Nordic Journal of Botany. 2003. V. 23. № 4. P. 441–451.
23. Rasmussen H. N. Terrestrial Orchids: from Seed to Mycotrophic Plant. Cambridge University Press, 1995. 433 p.
24. Smith S. E., Read D. J. Mycorrhizal symbiosis. Amsterdam: Elsevier, 2008. 804 p.
25. The underground organ microbial complexes of moorland spotted orchid *Dactylorhiza maculata* (L.) Soó (Orchidaceae) / N. V. Shekhovtsova, O. A. Marakaev, K. A. Pervushina, G. A. Osipov // Advances in Bioscience and Biotechnology. 2013. № 4. P. 35–42.

The orchids of temperate climate of the northern hemisphere: ecological and physiological researches

O. A. Marakaev

P. G. Demidov Yaroslavl State University,

14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: marakaev@uniyar.ac.ru

The main research directions of ecological and physiological characteristics of orchids (Orchidaceae) temperate climate of northern hemisphere are considered. It is noted that in many aspects of their physiology data are missing or fragmentary. Possible reasons for the insufficient knowledge of the “northern” orchids in terms of physiology, the prospects for such studies and their relevance are discussed.

Keywords: orchids; photosynthetic apparatus; mycosymbiotrophy; associative microorganisms; secondary dormancy; biochemical composition

Изучение самоочищающей способности р. Волги в районе Суринского коллектора

А. С. Петряшов, Г. В. Кондакова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: emihugwxh6ne@mail.ru

На основании проведенных санитарно-химических и микробиологических исследований установлено, что вода р. Волги в районе Суринского коллектора в 2021 г. относилась к категории загрязненных вод разных классов сапробности: альфа-мезосапробному летом и бета-мезосапробному весной и осенью. Численность углеводородоокисляющих и сапротрофных бактерий достигала максимальных значений летом и составляла 950 кл/мл и 370 тыс. кл/мл соответственно. Во все сезоны отмечен высокий процент (до 50 %) грамположительных палочек, распадающихся на кокки, и нитевидных клеток. В целом отмечена положительная тенденция по снижению уровня общего загрязнения на обследованном участке реки.

Ключевые слова: качество воды; санитарно-химические показатели; микробиологические показатели; углеводородоокисляющие бактерии; сапротрофные бактерии; морфотипы бактерий; самоочищающая способность водоемов

Проблема загрязнений поверхностных вод нефтепродуктами довольно актуальна для Ярославской области. Основными источниками загрязнения являются судоходство, сток с территорий населенных пунктов, а также аварийные разливы нефти и нефтепродуктов [1]. Так, в июне 2020 г. в районе Октябрьского моста на поверхности воды реки Волги было обнаружено нефтяное пятно площадью 100 кв. м. [2]. Вытекание нефтепродуктов было зафиксировано из Суринского коллектора с последующим образованием радужной пленки на поверхности воды. Суринский коллектор – труба, которая идет в реку от промышленной площадки, ограниченной Республиканским проездом, Промышленным шоссе и улицей Полушкина роща. На протяжении всего коллектора имеется 26 врезок, через которые сбрасываются сточные воды промышленных предприятий и стоки городской ливневой канализации, часть коллектора проходит под большим гаражно-строительным кооперативом [3]. Чтобы не допустить дальнейшего распространения нефтепродуктов, были установлены боновые ограждения и проведена откачка нефтепродуктов в ёмкости для временного хранения. Известно, что в сложном комплексном процессе самоочищения вод от нефтяного загрязнения ведущее место занимает биологический фактор [4], при котором в результате деятельности различных групп организмов, и в первую очередь микроорганизмов, происходит трансформация нефтяного загрязнения. Безусловно, выброс такого количества нефтепродуктов не мог не сказаться на микробном населении данного участка реки.

В связи с вышесказанным целью работы было изучение способности реки к самоочищению и оценка качества воды р. Волги в районе Суринского коллектора. В задачи исследования входило: 1) изучить санитарно-химические показатели качества воды в районе Суринского коллектора (рН, содержание кислорода, БПК₅, перманганатная окисляемость, концентрация нефтепродуктов); 2) определить численность двух групп микроорганизмов, участвующих в аэробных процессах разложения нефтяных углеводородов (углеводородоокисляющие и сапротрофные бактерии); 3) провести анализ морфотипов сапротрофных бактерий; 4) оценить качество воды и способность реки к самоочищению в районе исследования.

Для отбора проб были выбраны две точки: Т.1 – непосредственно у выпуска из Суринского коллектора и Т.2 – в 500 метрах выше него (в качестве контроля). Пробы воды отбирались весной, летом и осенью 2021 г. в соответствии с нормативной документацией [5; 6]. Определение рН проводили с помощью рН-метра марки «рН-150М», кислорода – методом Винклера, концентрации нефтепродуктов – с помощью анализатора «Флюорат 02-2М», перманганатную окисляемость – методом Кубеля. Все исследования проводили в двукратной повторности по стандартным методикам. Численность сапротрофных бактерий определяли высевом на мясопептонный агар (МПА), углеводородоокисляющих бактерий – методом предельных разведений на жидкой питательной среде с гексадеканом в качестве источника углерода и энергии, культивирование вели при $t = 28^{\circ}\text{C}$ [7]. Статистическую обработку результатов проводили с использованием программного пакета Microsoft Excel 2010.

Санитарно-химические исследования. Установлено, что по водородному показателю вода р. Волги в районе исследования во все сезоны относилась к нормальной (табл. 1). Содержание растворенного кислорода соответствовало нормативу для источника питьевого водоснабжения, за исключением

летнего периода. Значение БПК₅ в большинстве случаев превышало норматив, наибольшее значение с превышением норматива в 1,5 раза отмечено также в летний период у выпуска из коллектора. Концентрация нефтепродуктов была меньше величины предельно допустимого уровня [8]. Величина перманганатной окисляемости во все сезоны была выше окисляемости, характерной для равнинных рек, в 1,5–4 раза, что указывает на загрязнение воды органическими веществами и соединениями биогенных элементов [9].

Таблица 1

Некоторые санитарно-химические показатели качества воды р. Волги в районе Суринского коллектора

Сезон	Точка	t° воды, °С	pH	Кол-во O ₂ , мг/л	БПК ₅ , мг O ₂ /л	Пермананатная окисл-ть, мг O ₂ /л	Кол-во нефтепродуктов, мг/л
Весна	1	4	6,84	9,1±0,01	2,1 ±0,13	13,0±0,07	0,007±0,004
	2	4	6,75	9,2±0,15	2,2±0,11	18,7±0,04	–
Лето	1	18	7,40	4,3±0,13	2,9±0,11	21,4±0,04	0,006±0,003
	2	18	7,51	3,3±0,12	1,8±0,14	19,7±0,04	–
Осень	1	3	7,38	4,8±0,09	0,6±0,92	9,3±0,10	0,012±0,004
	2	3	7,38	6,6±0,08	2,4±0,11	11,4±0,07	–

Примечание: «–» нет данных.

Микробиологические исследования. При биоразложении углеводов можно выделить 2 этапа: аэробный и анаэробный, в которых участвуют разные группы микроорганизмов. В нашем исследовании мы изучали 2 группы, которые участвуют в аэробных процессах разложения нефтяных углеводов: углеводородокисляющие и сапротрофные бактерии. Углеводородокисляющие бактерии (УОБ) осуществляют окисление углеводов (УВ) посредством комплекса ферментов и способны к поглощению гидрофобного субстрата, высокая их численность указывает на УВ-загрязнение окружающей среды. Сапротрофные бактерии используют легкодоступное органическое вещество (ОВ), в частности, водорастворимые мономеры, образующиеся в результате окисления УВ. Высокие значения их численности являются признаком загрязнения водоёма легкодоступным ОВ.

При проведении микробиологических исследований нами были получены следующие результаты. Численность УОБ в период исследования в обеих точках достигала наибольших значений в летний период и составляла 250,0 кл/мл у выпуска из коллектора и 950,0 кл/мл в контрольной точке, что может указывать на растекание нефтяного пятна (рис. 1).

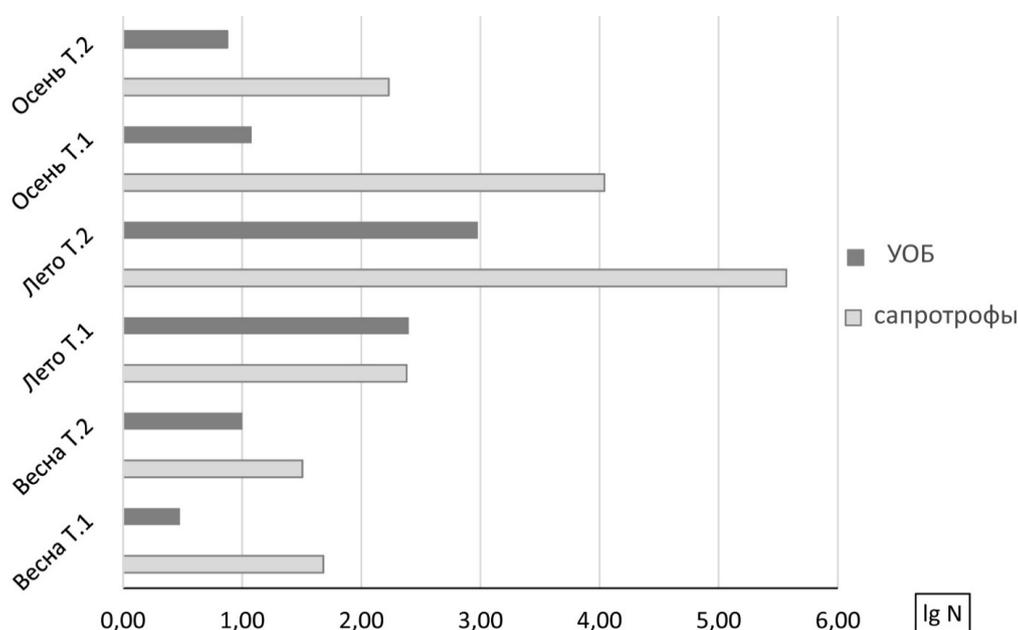


Рисунок 1. Динамика численности углеводородокисляющих (УОБ) и сапротрофных бактерий в различные сезоны 2021 г. в обследованных точках.

По классификации Виноградова (2001), разработанной по количеству УОБ и адаптированной к условиям речных экосистем Верхней Волги, вода в районе исследования по этому показателю относилась к умеренно загрязненной. При высоких уровнях загрязнения УВ-численность этой группы бактерий может достигать 5 тыс. кл/мл и выше [10]. Микроскопический анализ посевов УОБ показал, что выросшие бактерии относились к грамположительным неспорообразующим палочкам и грамположительным неспорообразующим палочкам, распадающимся на кокки. Такая морфология характерна для коринеформных бактерий и бактерий актиномицетной линии [11], многие представители которых способны использовать нефтяные углеводороды в качестве единственного источника углерода и энергии.

Численность сапротрофных бактерий практически во все сезоны превышала количество УОБ, что говорит о накоплении в воде легкодоступных для микробной деградации органических веществ. Наибольшая численность сапротрофов, как и УОБ, отмечена летом в Т. 2 ($3,7 \pm 0,01$) $\times 10^5$ КОЕ/мл, что, как уже было сказано, может быть следствием растекания нефтяного пятна.

Нами были также изучены морфотипы сапротрофных бактерий, анализ которых дает дополнительную информацию о качестве воды и протекании процессов самоочищения в водоеме. Установлено преобладание во все сезоны в обеих точках палочковидных форм, что указывает на загрязнение воды [12]. Во все периоды отмечен высокий процент грамположительных неспорообразующих палочек, распадающихся на кокки, и нитевидных клеток (до 50 %). Такая морфология характерна для УОБ. В соответствии с современными представлениями, УОБ распространены довольно широко и при недостаточном количестве УВ в среде бактерии этой группы могут развиваться как сапротрофы [13]. Присутствие грамположительных палочек, распадающихся на кокки, и нитей говорит о наличии в воде бактерий актиномицетной линии. Известно, что актиномицеты осуществляют в трофической цепи любой экосистемы функции микробов-редуцентов, т. е. они развиваются на более поздних стадиях процесса самоочищения [14].

Таким образом, по результатам санитарно-химических и микробиологических исследований наибольшее загрязнение отмечено в летний период, вода в обеих точках относилась к загрязненным водам, альфа-мезосапробному классу. Весной и осенью степень общего загрязнения снижалась, вода относилась к бета-мезосапробному классу загрязненных вод [15], что свидетельствует о протекании процессов самоочищения на обследованном участке реки.

Литература

1. Копылов А. И., Косолапов Д. Б. Бактериопланктон водохранилищ Верхней и Средней Волги. М.: Изд-во СГУ, 2008. 377 с.
2. На Волге в районе Ярославля обнаружили разлив нефтепродуктов // Информационное агентство ТАСС: сайт. URL: <https://tass.ru/proisshestviya/8707749> (дата обращения: 26.04.2023).
3. Причина загрязнения Волги – врезки в Суринский коллектор // ЯРНОВОСТИ: сайт. URL: <https://yarnovosti.com/news/prichina-zagryazneniya-volgi-vrezki-v-surinskiy-kollektor/> (дата обращения: 26.04.2023).
4. Остроумов С. А. Роль биоты в экологических механизмах самоочищения воды / Ред. и предисл. Е. А. Криксунов. М.: МАКС Пресс, 2016. 124 с.
5. МУК 4.2.1884-04. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов // Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека: сайт. URL: https://www.rospotrebnadzor.ru/documents/details.php?ELEMENT_ID=4955/ (дата обращения: 26.04.2023).
6. ГОСТ Р 59024–2020. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартиформ, 2020. 32 с.
7. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. Практикум по микробиологии: учеб. пособие для вузов. М.: Академия, 2005. 608 с.
8. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов средыобитания // Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека: сайт. URL: <https://fsvps.gov.ru/sites/default/files/npa-files/2021/01/28/sanpin1.2.3685-21.pdf> (дата обращения: 26.04.2023).
9. Чернова С. П. Создание образцов – имитаторов перманганатной окисляемости различных типов вод // Вестник Удмуртского ун-та. 2012. № 2. С. 43–49.
10. Разработка региональной классификации качества вод на основе мониторинга р. Которосль и ее притоков / Г. А. Виноградов, Ю. А. Грязева, Г. П. Жариков, Н. А. Березина, Н. А. Лаптева, Н. П. Клайн, С. А. Курбатова, А. С. Маврин // Экологические проблемы Верхней Волги / Отв. ред. А. И. Копылов. Ярославль, 2001. С. 210.
11. Определитель бактерий Берджи. В 2-х т. Т. 2 / Пер с англ.: под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уильямса. М.: Мир, 1997. С. 584–631.

12. Кожова О. М., Дутова Н. В. Морфологическое разнообразие планктонных бактерий как показатель качества вод // Гидробиологический журнал. 1989. Т. 25. № 1. С. 42–48.
13. Драчук С. В. Фотогетеротрофные пурпурные бактерии в почвах, загрязненных углеводородами: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2004. 23 с.
14. Зенова Г. М., Звягинцев Д. Г. Антропогенные изменения структуры комплекса почвенных актиномицетов // Почвоведение. 1998. № 6. С. 680–688.
15. Комплексная экологическая классификация качества поверхностных вод суши / О. П. Окснюк и др. // Гидробиологический журнал. 1993. Т. 29. № 4. С. 62–77.

The study of the Volga River self-purification capacity in the Surinsky collector area

A. S. Petryashov, G. V. Kondakova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: gvkondakova@mail.ru

Based on the sanitary-chemical and microbiological studies of the Volga River in the Surinsky collector area performed in 2021 the water was found to be polluted one belonging to different saprobity classes: in summer to the alpha-mesosaprobic class, in spring and fall to the beta-mesosaprobic class. The numbers of hydrocarbon-oxidizing and saprotrophic bacteria reached their maximum values in summer and were 950 kl/ml and 370 thousand kl/ml, respectively. In all seasons a high percentage (up to 50 %) of gram-positive bacilli decaying into cocci and filamentous cells was noted. In general, there is a positive trend in reducing the level of total pollution in the studied section of the river.

Keywords: water quality; sanitary and chemical indicators; microbiological indicators; hydrocarbon-oxidizing bacteria; saprotrophic bacteria; morphotypes of bacteria; self-cleaning/purifying ability of water bodies

УДК: 631.427.4; 631.452; 631.461.4

Влияние удобрений в полимерной оболочке на черную смородину (*Ribes nigrum* L.)

А. И. Почтенная, Е. Б. Пашкевич

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, Москва, 119991

E-mail: aalena-1111@yandex.ru

При выращивании ягодных культур внимание должно быть уделено агрохимическому составу почвы, так как от него зависят стрессоустойчивость культур, эффективность образования завязей, урожайность, экономическая окупаемость. Одним из путей интенсификации ягодной отрасли является применение новых отечественных удобрений с контролируемым высвобождением элементов из оболочки, которые обеспечивают растения питательными веществами на протяжении всего периода вегетации от 2 до 6 месяцев. В данной работе изучено влияние пролонгирующих удобрений Osmocote и отечественного аналога Ruscote на агрохимические свойства почвогрунта, макроэлементный состав листьев смородины и содержание меди и цинка в грунте и растениях.

Ключевые слова: пролонгированные удобрения; удобрения с контролируемым высвобождением; Osmocote; черная смородина; ягодные культуры; макроэлементы в листьях; микроэлементы

В настоящее время плодоводство получило новую ступень развития в России в связи с появлением новой экономической и политической обстановки [5]. Интенсификация земледелия в садах в виде выведения новых отечественных сортов, разработка новых форм удобрений пока не привели к увеличению производства ягод. Согласно данным Росстата [1], валовый сбор ягод практически не изменился с 2000 года и колеблется около значения $691,0 \pm 30,0$, тысяч тонн. Также не стоит забывать о продовольственном эмбарго, введенном в России в 2014 году для поддержки отечественных сельскохозяйственных товаров

производителей с помощью запрета импорта с/х продукции (в том числе ягодной и плодовой продукции) из Европы. Введенные меры и новые технологии не смогли увеличить валовый сбор, что говорит о больших перспективах в дальнейшем развитии отечественного производства ягод.

Оптимальное содержание азота в листьях смородины черной – 2,4–2,8 %, фосфора – 0,6 %, калия – 1,1–2,0 %, меди – 4–7 мг/кг сухой массы [2; 6], а также, по некоторым данным других ученых [4], плоды *Ribes nigrum* L. черной смородины выделяются среди остальных высоким содержанием железа и относительно высоким содержанием молибдена и марганца. Группа ученых [6] обнаружила в листьях черной смородины самые высокие концентрации Са, за которыми следуют ионы К и Mg, также они исследовали влияние времени сбора урожая на накопление минералов в листьях: наибольшая концентрация этих ионов обнаружена в листьях, собранных в середине июня. Содержание макро- и микроэлементов в растениях во многом зависит от условий роста, в том числе методов культивирования, абиотического или биотического стресса и статуса питания [7]. Для хорошей приживаемости саженцев и получения качественного урожая почвогрунт должен обеспечивать растения необходимым уровнем питательных веществ, что обычно достижимо только с помощью удобрений.

В современном ягодоводстве агрохимическому составу почвы, качеству используемого посадочного материала и его адаптации уделяется много внимания, так как от них зависят стрессоустойчивость культур, эффективность образования завязей, урожайность, экономическая окупаемость. Поэтому одним из путей дальнейшей интенсификации ягодной отрасли является применение новых отечественных удобрений с контролируемым высвобождением элементов из оболочки (зарубежные аналоги – Osmocote®, Basacote®). Заявлено, что они обеспечивают растения питательными веществами на протяжении всего периода роста: 2–3, 3–4 или 5–6 месяцев.

Цель работы – изучить влияние пролонгирующих удобрений Osmocote и отечественного аналога Ruscote на агрохимические свойства почвогрунта, состав питательных веществ листьев смородины и содержание меди и цинка в почве и растениях.

Материалы и методы. Опыт проводился летом 2022 года на опытном участке Почвенного стационара Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Объектами исследований были одногодичные растения черной смородины (*Ribes nigrum* L.), почвогрунт, состоящий из торфа, песка, суглинка и плодородного грунта, с содержанием pH_{H_2O} – 7,5; NO_3^- – 15,7 мг/кг почвы, NH_4^+ – 46,0 мг/кг почвы, подвижного фосфора (P_2O_5) – 542,0 мг/кг почвы, обменного калия (K_2O) – 300,0 мг/кг почвы, подвижного цинка (Zn) – 37,3 мг/кг почвы, подвижной меди (Cu) – 10,7 мг/кг почвы, а также пролонгированные удобрения Osmocote Bloom 2-3M NPK 12-7-18+MЭ и Ruscote Цветочный NPK 12-10-18+MЭ (оксид серы (VI) – 8,0 %, кальция оксид – 9,0 %, бор – 0,1 %, медь – 0,07 %, оксид магния – 3 %, марганец – 0,1 %, оксид молибдена (VI) – 0,05 %, цинк – 0,06 %), а также удобрения с аналогичным составом без оболочки: аммиачная селитра, двойной суперфосфат и хлористый калий.

Для закладки полевого опыта снимался 20-тисантиметровый слой почвы и засыпался плодородный грунт. Площадь опытных делянок составила 1 м², всего 24 делянки. Повторность – 3, в каждой повторности 5 растений. Размер всей площадки – 41,6 м². Удобрения вносили в грунт заделкой на глубину 10–15 см перед высадкой саженцев смородины. Варианты опыта включали: (1) контроль (почвогрунт); (2) NPK (почвогрунт + традиционные удобрения без оболочки – 17,4 г/м² аммиачной селитры (вносили в почву из расчета 60 кг N/га), 18 г/м² двойного суперфосфата (60 кг P_2O_5 /га) и 15 г/м² хлористый калий (90 кг K_2O /га); (3) Osmocote (почвогрунт + 50 г/м² Osmocote Bloom 2-3M (вносили в почву из расчета 60 кг N/га); (4) Ruscote (почвогрунт + 50 г/м² Ruscote Цветочный вносили в почву из расчета 60 кг N/га).

Почву для агрохимических анализов отбирали с 10-тисантиметрового слоя и делали смешанный образец на каждом варианте. Образцы (листья и образцы грунта) были отобраны в конце августа и высушены на воздухе. Полив осуществляли до влажности, равной 60–70 % от полной влагоемкости почвы.

Агрохимические показатели плодородия почвы определяли по следующим методикам: pH определяли ионометрически в водной вытяжке, обменный аммоний – фотометрически, нитраты по Грандваль-Ляжу – фотометрически, подвижный фосфор и обменный калий – из вытяжки по Кирсанову (P_2O_5 – фотометрически с окрашиванием по Дениже, K_2O – на пламенном фотометре) [3]. Определение содержания в почве подвижных форм цинка и меди было проведено методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AAS-3 фирмы «Hitachi» (Япония) в ацетатно-аммонийной (ААМ) вытяжке. В листьях черной смородины определяли содержание макроэлементов после мокрого озоления по Гинзбург в конц. серной кислоте с добавлением конц. хлорной кислоты в качестве катализатора: азота – методом Кьельдаля, фосфора – фотометрически с окрашиванием по Дениже (фотометр КФК-3-01 «ЗОМЗ», Россия), калия – на пламенном фотометре «LEKI FP640», микроэлементов цинка и меди – после сухого озоления

атомно-абсорбционным методом на приборе ААС-3 в ААМ вытяжке. Статистическая обработка полученных результатов проводилась с использованием программы Microsoft Excel.

Результаты эксперимента. Установлено статистически значимое увеличение всех агрохимических почвенных показателей (почвенная кислотность, нитратный азот, аммонийный азот, подвижный фосфор, обменный калий) как в вариантах с применением пролонгированных удобрений, так и традиционных, а также подвижной меди в вариантах с удобрениями Osmocote и Ruscote (табл. 1). Также стоит заметить, что применение пролонгированных удобрений не приводит к появлению отрицательного баланса макро- и микроэлементов по сравнению с почвогрунтом до закладки опыта.

Таблица 1

Агрохимические показатели почвогрунта

Вариант	рН водный	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	P ₂ O ₅	K ₂ O	Zn	Cu
		мг/кг					
Контроль	7,4±0,05	7,1±0,81	9,2±0,89	507,0±6,76	300,0±6,53	33,5±0,71	7,8±0,42
NPK	7,5±0,01	33,4±0,13	23,2±1,77	610,3±6,76	349,3±0,00	31,0±0,00	8,8±0,74
Osmocote	7,7±0,02	11,3±1,12	28,2±5,10	609,3±4,06	304,2±5,89	31,0±1,41	12,1±1,20
Ruscote	7,6±0,01	27,1±1,28	28,7±7,69	681,5±11,50	381,4±6,06	31,3±1,77	14,0±2,26

Вариант с внесением Ruscote содержал значительно больше нитратного азота, подвижного фосфора и обменного калия в почвогрунте, чем вариант с внесением Osmocote, а также агрохимические показатели этого варианта были выше, чем в варианте NPK.

Полученные данные исследования листьев черной смородины при внесении пролонгированных удобрений длительного действия значительно выше относительно контрольного варианта. Среднее содержание азота составило 2,2–2,4 % на вариантах с удобрениями и превысило контроль на 0,5 %. Показатели содержания фосфора и калия в листьях на контрольном варианте были выше, чем на вариантах с удобрениями, что, вероятно, связано с ростовым разбавлением. На варианте с применением Ruscote содержание фосфора и калия было выше, чем на вариантах с традиционными удобрениями и удобрением Osmocote. Статистически значимое высокое содержание цинка в листьях замечено на варианте с Ruscote, а на всех остальных вариантах было практически одинаково, и значительно различались только контрольный вариант и вариант с применением Osmocote, а содержание меди было примерно на одном уровне на всех вариантах (табл. 2).

Таблица 2

Содержание макро- и микроэлементов в листьях смородины

Вариант	N	P ₂ O ₅	K ₂ O	Zn	Cu
	%			мг/кг	
Контроль	1,7±0,01	0,9±0,01	2,1±0,04	16,4±1,51	3,1±0,70
NPK	2,2±0,05	0,5±0,05	1,3±0,15	18,3±0,93	4,1±2,23
Osmocote	2,2±0,03	0,5±0,03	1,5±0,03	18,8±0,18	4,2±1,29
Ruscote	2,4±0,01	0,7±0,05	1,9±0,01	22,8±0,05	3,1±0,60

Выводы:

1. Применение традиционных и пролонгированных удобрений Osmocote и Ruscote не приводило к возникновению отрицательного баланса макроэлементов почвогрунта, но только пролонгированные удобрения обеспечивали положительный баланс в содержании в почве подвижной меди. Баланс по цинку был отрицателен во всех вариантах опыта.
2. Применение удобрения Ruscote позволяет повысить содержание нитратного азота, подвижного фосфора и обменного калия в почвогрунте эффективнее, чем удобрение Osmocote.
3. Оптимальное содержание микроэлементов в листьях черной смородины было достигнуто только при применении пролонгированного удобрения Ruscote: более высокое содержание азота, фосфора и калия в листьях, чем традиционные удобрения и Osmocote.
4. Высокое содержание цинка в листьях черной смородины было обеспечено применением удобрения Ruscote. Оптимальное содержание меди было достигнуто только при применении традиционных удобрений и удобрения Osmocote.

Финансирование: Исследование выполнено по совместной теме НИР на 2021–25 гг. в лаборатории корневого питания и качества растений и лаборатории агроэкологии «Разработка и оценка комплекса инновационных агрохимических препаратов, мелиорантов регуляторов роста в условиях агро-, техногенеза и городской среды», № ЦИТИС 121041300098-7.

Литература

1. Валовые сборы сельскохозяйственных культур по Российской Федерации (по категориям хозяйств) в 2000–2021 гг. Размещено 20.09.2019 на официальном сайте Росстата. URL: https://rosstat.gov.ru/enterprise_economy (дата обращения: 17.05.2023).
2. Кондаков А. К. Удобрение плодовых деревьев, ягодников, питомников и цветочных культур. Мичуринск, 2006. 254 с.
3. Минеев В. Г., Сычев В. Г., Амелянчик О. А. Практикум по агрохимии. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
4. Петрова С. Н., Кузнецова А. А. Состав плодов и листьев смородины черной *Ribes nigrum* (обзор) // Химия растительного сырья. 2014. № 4. С. 43–50.
5. Сайфетдинов А. Р., Лягоскина Н. Р. Современное состояние и направления развития отечественного плододоводства в условиях реализации программы им-портозамещения // Международный сельскохозяйственный журнал. 2022. № 1 (385). С. 79–84.
6. Nour V., Trandafir I., Cosmulescu S. Antioxidant capacity, phenolic compounds and minerals content of blackcurrant (*Ribes nigrum* L.) leaves as influenced by harvesting date and extraction method // Industrial Crops and Products. 2014. Т. 53. Р. 133–139.
7. Characterization of commercially available products of aronia according to their metal content / A. N. Pavlović et al. // Fruits. 2015. Т. 70. № 6. Р. 385–393.

Effect of slow-release fertilizers on black currant (*Ribes nigrum* L.)

A. I. Pochtennaya, E. B. Pashkevich

Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory str., Moscow, 1119991

E-mail: aalena-1111@yandex.ru

When growing berry crops, attention should be paid to the agrochemical composition of the soil, since the stress resistance of crops, the efficiency of ovary formation, productivity, and economic payback depend on it. One of the ways to intensify the berry industry is the use of new domestic fertilizers with controlled release of elements from the shell, which provide plants with nutrients throughout the entire growing season from 2 to 6 months. In this paper, we studied the effect of Osmocote prolonging fertilizers and the domestic analogue Ruscite on the agrochemical properties of the soil, the macroelement composition of currant leaves, and the content of copper and zinc in the soil and plants.

Keywords: long-acting fertilizers; controlled release fertilizers; Osmocote; blackcurrant; berry crops; macronutrients in leaves; micronutrients

Funding: The study was carried out on the joint research topic for 2021–25 of the laboratory of root nutrition and plant quality and the laboratory of agroecology “Development and evaluation of a complex of innovative agrochemicals, ameliorants of growth regulators in the conditions of agro-, technogenesis and the urban environment”, № CITIS 121041300098-7.

Теплолюбивые монокарпические водные растения и изменение климата: некоторые факты и примеры

Чемерис Е. В.¹, Базарова Б. Б.², Виноградова Ю. С.^{1,3},
Ефимов Д. Ю.¹, Конотоп Н. С.^{1,3}, Бобров А. А.^{1,4}

¹Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
п. Борок, 109, Некоузский р-н, Ярославская обл., 152742

²Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
ул. Недорезова, 16а, Чита, 672014

³Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

⁴Тюменский государственный университет, AquaBioSafe,
ул. Ленина, 25, Тюмень, 625003

E-mail: lechem@ibiw.ru, lsd@ibiw.yaroslavl.ru

Рост среднегодовых температур приземного воздуха в последние десятилетия в России особенно заметен в умеренных и приполярных областях. Это уже привело к изменению ряда характеристик водной среды внутренних водоёмов, прежде всего к сокращению ледового режима и увеличению продолжительности «биологического» лета. Среди водных растений теплолюбивые монокарпические виды семейств водных папоротников *Salviniaceae* и водных цветковых *Hydrocharitaceae* (роды *Caulinia*, *Najas*) могут служить индикатором происходящих изменений. Это г-стратеги, диаспоры которых переносятся водоплавающими птицами и могут сохраняться в грунте годами, до наступления благоприятных условий. По оригинальным, литературным, гербарным данным и материалам интернет-ресурсов прослежено изменение распространения некоторых видов этих семейств с начала XX века до настоящего времени. С 2000-х гг. отмечен заметный рост числа находок *Salvinianatans* в разных регионах России. Сопоставление распространения вида с климатическими и температурными данными за 1960–2021 гг. показало, что к 2021 г. в европейской части России, Западной Сибири и на Дальнем Востоке произошло продвижение вида более чем на 200 км на север. Сходным образом с 2000-х гг. увеличивается число находок некоторых видов наядовых в Средней России, в частности *Najas major*. На юге Сибири обнаружены ранее неизвестные местонахождения *Caulinia minor* в Хакасии и новые местонахождения *Najas marina* в Красноярском крае, расположенные более чем в 200 км севернее по сравнению с историческими сборами, сделанными более 100 лет назад. В Забайкалье с начала XXI века *Caulinia flexilis*, *C. minor* и *Najas major* – виды, известные ранее по единичным находкам, – обнаружены ещё в 20 местонахождениях Байкальской котловины, более чем в 100 км к северу, а в 2015 г. найдены ещё 3 новых местонахождения в бассейне р. Амур, более 700 км к востоку от ранее известных. Увеличение находок перечисленных видов происходит на фоне статистически значимого повышения среднегодовых температур по всей территории России и аридизации климата юга Сибири и Забайкалья, где в последние десятилетия наблюдается снижение количества осадков, понижение уровня и повышение минерализации воды в водоёмах.

Ключевые слова: г-стратеги; *Caulinia* sp.; *Najas* sp.; *Salvinianatans*; Красные книги; охраняемые виды; Россия; факторы среды; флористические находки

Глобальные климатические изменения, происходящие в современном мире с небывалой скоростью, – известный факт, о котором свидетельствуют регулярные доклады международных комиссий, климатологов, а также статьи исследователей из разных областей научного знания по всему миру. Это отмечают и службы Росгидромета, согласно оценкам которых, потепление на территории России происходит примерно в 2,5 раза быстрее, чем в среднем на Земле. В европейской части России с 1976 г. скорость роста среднегодовых температур составила ~0,6°C каждые 10 лет, в Сибири – 0,4–0,6°C, особенно она заметна в приполярных областях – 0,8–1°C [5; 6]. В европейской части происходит заметный прирост числа тёплых дней осенью, а для Сибири, наоборот, – весной, кроме того, для некоторых районов азиатской части страны характерно снижение количества осадков, усиление засушливости [Там же]. Такие процессы зарегистрированы в южных районах Сибири и Забайкалья [14].

Накопившийся тепловой эффект не только влияет на наземные экосистемы, но сказывается на более инертных водных, в частности, на внутренних водоёмах. Повышение среднегодовой температуры воздействует на продолжительность свободного ото льда периода, время пиковой продуктивности, изменение баланса между первичной продукцией, потреблением органического вещества и деструкцией [20; 21].

Самое первое и очевидное – изменение ледового режима и увеличение продолжительности вегетационного сезона, так называемого «биологического» лета в водоёмах, когда температура переходит порог +10°C. В крупных озёрах северо-запада европейской части России с 1970-х гг. по 2013 г. уже наблюдается

увеличение продолжительности «биологического» лета на 10–24 дня в разных частях региона [3; 18]. Для Рыбинского вдхр. приводятся данные о сокращении с 1976 по 2010 гг. на ~ 20 дней ледового покрова и о повышении средней температуры воды за вегетационный период (май–октябрь) на 0,9°C [11].

Это весьма существенные изменения, которые воздействуют на все компоненты экосистемы. Это и «цветение» воды, и появление новых видов гидробионтов, и изменение соотношения групп организмов в составе планктона [2; 13]. При этом состав растительного покрова водоёмов, сложенный преимущественно многолетними водными и прибрежно-водными растениями, мало изменчив и показателен. Среди водных растений наиболее быстро на подобные изменения реагируют теплолюбивые монокарпические виды, которые в силу своих биологических особенностей (г-стратегии) могут выступать в качестве индикатора. Наше внимание привлекли представители двух семейств: водные папоротники *Salviniaceae* и водные цветковые *Hydrocharitaceae* (бывш. *Najadaceae*) (роды *Caulinia*, *Najas*). Их диаспоры легко переносятся водоплавающими птицами, семена и споры могут сохраняться в грунте годами, в случае наступления благоприятных условий они быстро размножаются и, занимая все подходящие экониши, становятся очень заметными в водоёмах. Среди них есть охраняемые в регионах России виды, большая часть которых относится к категории 3 г [12], как находящиеся на границе ареала. Они обязательно попадают в поле зрения исследователей в ходе мониторинга по ведению региональных Красных книг.

Salvinia natans – это однолетний, плавающий на поверхности воды, разнospоровый водный папоротник, единственный из рода *Salvinia*, произрастающий в России. В нашей стране его ареал представлен тремя частями: южная половина европейской части, Западная Сибирь и юг Дальнего Востока, северная граница проходит по средней полосе европейской России, югу Западной Сибири и по Амуру на Дальнем Востоке [9].

По литературным, гербарным данным, материалам интернет-ресурсов прослежено значительное расширение распространения *S. natans* с начала XX века до 2021 г. Отмечен особенно заметный рост числа находок вида с 2000-х гг. в разных регионах России и за рубежом. В России до 2000 г. самые северные местонахождения вида были ограничены в европейской части 55,5° с. ш. (Владимирская обл.) и 55,3° с. ш. (Пермский край), на Дальнем Востоке 43,6° с.ш. (Приморский край), к 2021 г. крайние северные точки сместились на ~2° (более 200 км) к северу во всех трёх частях ареала. Недавние наблюдения в Ивановской обл., где впервые вид был найден в 2018 г., показали, что к 2021 г. число местонахождений выросло более чем в 3 раза.

Анализ климатических данных, определяющих распространение *S. natans*, показал наибольшую статистическую значимость минимальных и максимальных температур октября и января, максимальных температур апреля и июля, что связано с важными стадиями жизненного цикла *S. natans*, в частности с выживанием спор. Сопоставление числа местонахождений вида с климатическими и температурными показателями для временных периодов 1960–1969 гг., 2010–2018 гг., 2011–2021 гг. показало, что экспансия вида происходит на фоне заметного повышения среднегодовых температур и изменения других биоклиматических показателей. При сохранении текущих температурных тенденций *S. natans* расширит ареал ещё больше к северу, востоку и западу в европейской России, к северу и западу в Западной Сибири и на Дальнем Востоке [17]. В России вид был включён в Красные книги 27 регионов, из 5 в последних изданиях исключён. На данный момент охраняется в 22 регионах, где статус охраны варьирует от 1 до 5 [15]. В связи с происходящим расширением ареала *S. natans* в России есть предпосылки к изменению статуса редкости и даже исключению вида из охранных списков ряда регионов [17].

Судя по литературным данным и собственным наблюдениям, сходным образом с 2000-х гг. увеличивается число находок некоторых видов наядовых в Средней России [9; 10; 16] и Сибири [4; 8]. Имеются сведения о продвижении на ~ 200 км к северу *Najas major* в некоторых областях Центральной России, которому также способствует некоторое потепление климата [16].

В 2020 г. в Абаканской степи найдена *Caulinia minor* (показана как *Najas minor*), ранее неизвестный вид для Хакасии [7]. Довольно крупная популяция обнаружена в озере, связанном с сетью оросительных каналов, подверженном значительной рекреационной нагрузке. Интересна находка *Najas marina* на юге Красноярского края. В дополнение к историческим сборам, сделанным более 100 лет назад в Южно-Минусинской котловине, вид обнаружен в 2021 г. дополнительно в трёх озёрах Северо-Минусинской котловины. Это самые северные местонахождения в Красноярском крае, расположенные более чем в 240 км от ранее известных [19]. По оригинальным, литературным и гербарным данным показано, что вид встречается в озёрах, расположенных в ландшафтах с морскими и озёрными отложениями, в межгорных котловинах с континентальным аридным климатом. Повышение среднегодовых температур и наблюдаемая сейчас аридизация климата юга Сибири будут способствовать конкурентным преимуществам популяций *N. marina*, их продвижению к северу

на изучаемой территории в связи с понижением уровня воды и повышением солёности, которые здесь имеют циклический характер [Там же].

По данным конца XX века, в Забайкалье и Прибайкалье бывш. сем. *Najadaceae* представлено 4 видами, известными в единичных местонахождениях: *Caulinia flexilis* (4 точки), *C. minor* (3), *Najas major* (3), *N. marina* (4), всего 14 находок. С начала XXI века виды обнаружены еще в 20 местах, преимущественно расположенных в пределах Байкальской котловины, но более чем в 100 км к северу. В 2015 г. при выполнении мониторинговых исследований водной флоры найдены ещё 3 новых местонахождения *Caulinia flexilis*, *C. minor* и *Najas major* уже в бассейне р. Амур, более 700 км восточнее известных. Это также связано с изменениями климатических показателей. В Забайкалье с середины XX века произошло потепление за счёт роста средней годовой температуры. Последние 70 лет в его южных районах усиливается аридизация, что изменяет условия обитания в водоёмах [14]. Находки этих видов в Забайкалье совпадали с периодами повышения среднегодовых температур воздуха и с локальными минимумами количества осадков, низким уровнем воды и повышением минерализации [1; 14]. Увеличение числа находок видов *Najadaceae* с начала XXI века как в Забайкалье, так и в других регионах России происходит на фоне роста среднегодовой температуры воздуха. В Забайкалье тенденция роста температур в тёплое время года с начала XXI века благоприятна для этих видов и может способствовать их дальнейшему распространению в регионе [1].

Приведённые примеры появления и развития однолетних теплолюбивых водных видов в новых, удалённых от ранее известных местонахождений наглядно показывают происходящие изменения водных экосистем в результате изменения климата.

Финансирование: Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 23-14-00115.

Литература

1. Базарова Б. Б., Чемерис Е. В., Бобров А. А. Распространение видов *Najadaceae* в Забайкалье в связи с климатическими факторами // Биология внутренних вод. 2023 (в печати)
2. Влияние аномально высокой температуры воды на развитие планктонного сообщества водохранилищ Средней Волги летом 2010 г. / А. И. Копылов, В. И. Лазарева, Н. М. Минеева, Т. С. Масленникова, Я. В. Стройнов // Доклады Академии наук. 2012. Т. 442. № 1. С. 133–135.
3. Влияние изменений климата на экосистемы озёр севера Европейской территории России / Н. Н. Филатов, Л. А. Руховец, Л. Е. Назарова, А. П. Георгиев, Т. В. Ефремова, Н. И. Пальшин // Ученые записки РГГМУ. 2014. № 34. С. 48–55.
4. Глазунов В. А., Николаенко С. А. Новые сведения о распространении наядовых (*Najadaceae*) в Тюменской области // Ботанический журнал. 2015. Т. 100. № 1. С. 68–70.
5. Доклад о климатических рисках на территории Российской Федерации / Е. М. Акентьева, Е. И. Александров, Г. В. Алексеев и др. СПб.: Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова (ФГБУ «ГГО»), 2017. 106 с.
6. Доклад об особенностях климата на территории Российской Федерации за 2020 год. Москва: НИУ Росгидромет, 2021. 104 с.
7. Ефимов Д. Ю., Ефимова Л. А. *Najas minor* All. (*Hydrocharitaceae*) – новый вид для флоры Республики Хакасия // Бюлл. МОИП. Отдел биол. 2022. Т. 127. № 3. С. 54–55.
8. Ефремов А. Н., Свириденко Б. Ф. О распространении редких гидрофитов в Омской области // Ботанический журнал. 2016. Т. 101. № 8. С. 923–927.
9. Иллюстрированный определитель растений средней России. Т. 1. Папоротники, хвощи, плауны, голосеменные, покрытосеменные (однодольные) / И. А. Губанов, К. В. Киселёва, В. С. Новиков, В. Н. Тихомиров. М.: КМК, 2002. 526 с.
10. Казакова М. В. Флора Рязанской области. Рязань: Русское слово, 2004. 388 с.
11. Климат и гидрологический режим / А. С. Литвинов, А. В. Законнова, С. А. Поддубный и др. // Структура и функционирование экосистемы Рыбинского водохранилища в начале XXI века / ИББВ РАН. М.: Российская Академия наук, 2018. С. 32–50.
12. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М.: КМК, 2008. 855 с.
13. Лазарева В. И., Минеева Н. М., Жданова С. М. Пространственное распределение планктона в водохранилищах Верхней и Средней Волги в годы с различными термическими условиями // Поволжский экологический журнал. 2012. № 4. С. 394–407.
14. Обязов В. А., Кирилук В. Е., Кирилук А. В. Торейские озера как индикатор многолетних изменений увлажненности юго-восточного Забайкалья и северо-восточной Монголии // Гидросфера. Опасные процессы и явления. 2021. Т. 3. № 3. С. 204–232.

15. ООПТ России, 2022. *Salvinia natans* (L.) All. URL: <http://оопт.аари.ру/bio/47942> (дата обращения: 12.04.2022).
16. Панасенко Н. Н., Анищенко Л. Н. О распространении *Najas major* All. в Брянской области // Бюллетень МОИП. Отдел биол. 2018. Т. 123. № 5. С. 67–72.
17. Редок ли в России водный папоротник *Salvinia natans* (Salviniaceae)? / Н. К. Конотоп, Ю. С. Виноградова, Е. В. Чемерис, А. А. Бобров // Биология внутренних вод. 2023. № 2. С. 134–145.
18. Climate change impacts on the watersheds of Lakes Onego and Ladoga from remote sensing and in situ data / N. Filatov, V. Baklagin, T. Efremova, L. Nazarova, N. Palshin // Inland Waters. 2019. Vol. 9. № 2. P. 130–141.
19. Efimov D. Yu., Pimenov A. V., Bobrov A. A. *Najas marina* (Hydrocharitaceae) in southern Middle Siberia, refinds after a century-old recess // Inland Water Biology. 2023 (in press).
20. Lacoul P., Freedman B. Environmental influences on aquatic plants in freshwater ecosystems // Environmental Review. 2006. Vol. 14. P. 89–136.
21. Methane efflux from littoral vegetation stands of southern boreal lakes: an upscaled regional estimate / I. Bergström, S. Makela, P. Kankaala, P. Kortelainen // Atmospheric Environment. 2007. Vol. 41. P. 339–351.

Thermophilic monocarpic aquatic plants and climate change: some facts and examples

Chemeris E. V.¹, Bazarova B. B.², Vinogradova Yu. S.^{1,3},
Efimov D. Yu.¹, Konotop N. S.^{1,3}, Bobrov A. A.^{1,4}

¹Papanin Institute for Biology of Inland Waters RAS,
Borok 109, Nekouzsky district, Yaroslavl region, 152742

³Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS,
16a Nedorezova str., Chita, 672014

⁴P.G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

²Tyumen State University, AquaBioSafe,
25 Lenina str., Tyumen, 625003

E-mail: lechem@ibiw.ru, lsd@ibiw.yaroslavl.ru

The increase in average annual air temperatures recorded in recent decades in Russia is especially noticeable in temperate and polar regions. This has already led to change in the important characteristics of the aquatic environment of inland water bodies, primarily to a change in the ice regime and an increase in the duration of the “biological” summer. Among aquatic plants, thermophilic monocarpic species of the families of aquatic fern Salviniaceae and flowering plants Hydrocharitaceae (genera *Caulinia*, *Najas*) can use as indicator of ongoing changes. They are r-strategists, whose diaspores are carried by waterfowl and can remain in the ground for years, until favorable conditions occur. According to the original, literary, herbarium data and materials of internet resources, the change in the distribution of some species of these families from the beginning of the 20th century to the present has been traced. Since the 2000s marked increase in the number of records of *Salvinia natans* in different regions in Russia. Comparison of species localities with climatic and temperature indicators for the time periods of 1960–2021 showed that to 2021 in the European part, West Siberia, and the Far East, the species had moved more than 200 km to the north. Similarly, since 2000s the number of records of some species of naiads in Central Russia, in particular *Najas major*, is increasing. In the south of Siberia, previously unknown localities of *Caulinia minor* were found in Khakassia, and new localities of *Najas marina* in Krasnoyarsk Territory were found more than 200 km to the north in comparison with historical collections made more than 100 years ago. In Trans-Baikal area, since the beginning of the 21st century, *Caulinia flexilis*, *C. minor* and *Najas major*, species previously known from single records, were found in 20 more places within the Baikal Depression more than 100 km to the north, and in 2015 in 3 more new localities already in the basin of the Amur River more than 700 km to the east of the known ones. The increase of records of these species occurs against the background of a statistically significant increase in average annual temperatures throughout Russia and aridization of the climate in southern Siberia and Trans-Baikal area, where in recent decades there has been a decrease in precipitation, a decrease in water levels in reservoirs, and an increase in mineralization.

Keywords: r-strategists; *Caulinia* sp.; *Najas* sp.; *Salvinia natans*; Red Data Books; protected species; European Russia; Siberia, environmental factors; floristic findings

Funding: This work was supported by the Russian Science Foundation project N 23-14-00115.

Физико-химические свойства лекарственных трав

Т. Ю. Чибук, И. Г. Касаткина, Н. А. Белоконова, Н. А. Наронова

Уральский государственный медицинский университет,
ул. Репина, 3, Екатеринбург, 6200028

E-mail: tanya070502@mail.ru

В статье представлены результаты исследования физико-химических свойств водных растворов лекарственных трав и свежевыжатых соков (рН, поверхностное натяжение, осмоляльность). Водные растворы лекарственных трав и свежевыжатых соков незначительно отличаются по величине рН ($\Delta\text{pH}=0,49$), которая сохраняется при разбавлении более чем в 9 раз, что свидетельствует о наличии буферных свойств. Величина осмоляльности для данных систем значительно отличается: свежевыжатые соки лекарственных трав обладают гипотоническими свойствами (b в интервале 192–482 ммоль/кг H_2O), тогда как водные растворы лекарственных трав – гипертоническими свойствами. Величина поверхностного натяжения водных растворов – в интервале от 64,2 до 92,8 эрг/см².

Ключевые слова: лекарственные травы; рН; осмоляльность; поверхностное натяжение

Введение. Лекарственные травы нашли широкое применение в восстановительной терапии, для профилактики и укрепления иммунитета (чай, настои) и в составе косметических средств. Использование растворов, содержащих лекарственные травы, представляется целесообразным, так как они нормализуют состояние кожи: для жирной кожи – алоэ, белокопытник, берёза, дуб, крапива, липа, корень лопуха, мята, подорожник, хвощ; для сухой кожи – душица, календула, чабрец; укрепляют иммунитет: шалфей, Melissa лекарственная, листья брусники обыкновенной, календула в виде настоек, кора калины обыкновенной, семена лимонника китайского, корни лопуха.

Вышеизложенные эффекты обусловлены тем, что лекарственные травы содержат биологически активные вещества, разнообразные по составу и применению: витамины, алкалоиды, сапонины, полифенольные соединения, флавоноиды, дубильные вещества, органические кислоты, эфирные масла [1; 2]. Согласно современным исследованиям в состав лекарственных трав также входят и важнейшие аминокислоты с биологически важными свойствами: аспарагин – важнейший строительный материал для клеток, участвует в функционировании нервной системы; аргинин – стимулирует иммунную систему, предотвращает физическую и умственную усталость; аланин – регулирует уровень сахара в крови, является источником энергии для клеток мозга, участвует в энергообразовании; лизин – активизирует иммунную систему, способствует восстановлению костных и соединительных тканей, усвоению кальция, стимулирует умственную деятельность; гистидин – участвует в образовании красных и белых кровяных телец, поддерживает функцию слухового нерва; глутамин – стимулирует память и концентрацию внимания, обеспечивает иммунитет, повышает умственную работоспособность [3].

В условиях современной экологической ситуации с неблагоприятным воздействием на организм различных аллергенов, поллютантов, а также физических и химических факторов целесообразно использовать естественные лекарственные травы для профилактики и восстановительной терапии. В первую очередь это касается детей первых лет жизни, имеющих ряд анатомо-конституциональных особенностей строения кожи, обуславливающих незрелость эпидермальных и дермальных барьерных структур [4; 5].

Цель – исследование физико-химических свойств водных растворов лекарственных трав.

Материалы и методы исследования. Лекарственные травы (ЛТ): образец ЛТ1 – чистотел, образец ЛТ2 – мята, образец ЛТ3 – крапива, образец ЛТ4 – лопух, образец ЛТ5 – подорожник, образец ЛТ6 – базилик, образец ЛТ7 – розмарин. Методика приготовления водных вытяжек лекарственных трав: 5 г образца ЛТ заварить в 200 мл дистиллированной воды, через 20 минут отфильтровать через смоченный дистиллированной водой фильтр. Проведена статистическая обработка с использованием пакета прикладных программ Excel (версия 2007). Данные представлены в виде средних арифметических величин и стандартной ошибки среднего ($M \pm m$). Для установления достоверности различий использовалось t -распределение Стьюдента. Различия считали достоверными при $p \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение. Величина рН свежевыжатых соков из ЛТ в интервале 5,48–6,62, минимальное значение для образца ЛТ5, максимальное значение для образца ЛТ3. При приготовлении отваров ЛТ ΔpH составляет 0,98, максимальное значение рН для образца ЛТ5 – 5,15, максимальное значение рН – 6,13 (табл. 1).

Физико-химические свойства растворов лекарственных трав

Название образца	Лекарственная трава	pH	Поверхностное натяжение, σ , эрг/см ²	Осмоляльность, b , ммоль/кг H ₂ O
ЛТ1	чистотел (свежий лист)	5,61±0,01	92,8±0,2	36±0,5
ЛТ1	чистотел (свежевыжатый сок)	5,64±0,01	–	482±0,5
ЛТ2	мята (сухая)	5,61±0,01	64,5±0,2	67±0,5
ЛТ2	мята (свежая)	5,82±0,01	72,9±0,2	11±0,5
ЛТ2	мята (свежевыжатый сок)	5,98±0,01	–	192±0,5
ЛТ3	крапива (сухая)	6,13±0,01	64,2±0,2	22±0,5
ЛТ3	крапива (свежевыжатый сок)	6,62±0,01	–	214±0,5
ЛТ4	лопух (корень сухой)	5,54±0,01	74,8±0,2	43±0,5
ЛТ4	лопух (лист свежий)	5,83±0,01	68,2±0,2	18±0,5
ЛТ5	подорожник (сухой)	5,15±0,01	86,4±0,2	16±0,5
ЛТ5	подорожник (свежевыжатый сок)	5,48±0,01	–	334±0,5
ЛТ6	базилик (сухой)	5,72±0,01	70,4±0,2	54±0,5
ЛТ7	розмарин (сухой)	5,84±0,01	76,8±0,2	19±0,5

Величина pH водной вытяжки из сухого образца и из свежей лекарственной травы незначительно отличается: для образца ЛТ2 величина pH водной вытяжки из сухого образца – 5,61, а из свежего для сухого – 5,82.

При разбавлении свежевыжатых соков лекарственных трав в 9–17 раз величина pH меняется незначительно, что обусловлено буферными свойствами компонентов, входящих в состав лекарственных трав, например, аминокислот.

Кожные сало и пот обеспечивают кислую среду (pH 4,5–6,0) поверхности кожи, что играет защитную роль. У новорожденных pH кожи равняется 6,7 (близко к нейтральной среде), что создает благоприятные условия для роста микробов. Растворы ЛТ, близкие к pH кожи, наиболее благоприятны, будут защищать от воздействия неблагоприятных факторов окружающей среды [6].

Для кожи новорожденных характерна высокая гидрофильность, что сопровождается задержкой воды и минеральных веществ. Анализ величины поверхностного натяжения исследуемых растворов показывает, что в 44,4 % образцов проявляют свойства ПАВ, которые будут адсорбироваться на полярных и неполярных поверхностях, а в 55,6 % – свойства ПИАВ.

При расчете коэффициента корреляции r-Пирсона между величиной pH и величиной поверхностного натяжения для исследуемых растворов ЛТ существует связь обратная, заметная (коэффициент корреляции равен –0,60).

Величина осмоляльности водных вытяжек ЛТ в интервале 11–67 ммоль/кг H_2O , свежевыжатых соков ЛТ – в интервале 192–482 ммоль/кг H_2O , что позволяет при смешивании с водой в разном соотношении получать растворы с определенными свойствами: гипотонические и гипертонические (рис. 1).

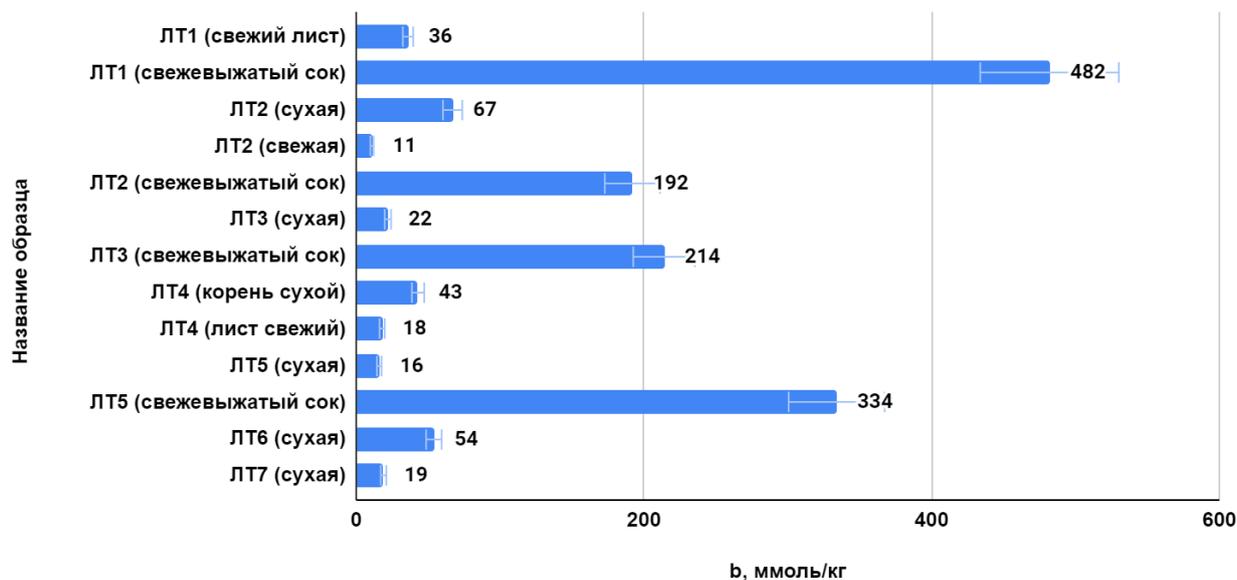


Рисунок 1. Величина осмоляльности растворов ЛТ.

Выводы:

1. В состав лекарственных трав входят поверхностно-активные вещества, максимальное количество содержится в крапиве и мяте (по величине поверхностного натяжения). Изменение концентрации осмотически активных частиц можно оценить по изменению осмоляльности.

2. pH свежевыжатых соков и водных вытяжек однотипного сырья составляет от 5,15 до 6,62 и незначительно изменяется при разбавлении в 9–17 раз, что свидетельствует о наличии буферных свойств.

Литература

1. Биологически активные вещества растительного происхождения / Б. Н. Головкин и др. М., 2001. 350 с.
2. Шретер А. И., Валентинов Б. Г., Наумова Э. М. Природное сырье китайской медицины. М., 2004. 300 с.
3. Лекарственное растительное сырье. Фармакогнозия: учеб. пособие / Под ред. Г. П. Яковлева, К. Ф. Блиновой. СПб.: СпецЛит, 2004. 765 с.
4. Эритема лица, особенности диагностики и ухода за кожей / Е. Р. Аравийская, Е. В. Соколовский, Г. Н. Соколов и др. // Клин. дерматология и венерология. 2003. № 3. С. 69–73.
5. Ерпулёва Ю. В. Аминокислоты и микроэлементы в парентеральном питании у детей // Лечащий врач. 2013. № 3. С. 51–54.
6. Детская дерматовенерология: учебник / Под ред. И. А. Горланова. М.: Академия, 2012. 352 с.

Physico-chemical properties of medicinal herbs

T. Yu. Chibuk, I. G. Kasatkina, N. A. Belokonova, N. A. Naronova

Ural State Medical University,
3 Repina str., Yekaterinburg, 6200028
E-mail: tanya070502@mail.ru

The article presents the results of the study of the physicochemical properties of aqueous solutions of medicinal herbs and freshly squeezed juices (pH, surface tension, osmolality). Aqueous solutions of medicinal herbs and freshly squeezed juices differ slightly in the pH value ($\Delta pH = 0,49$), which is maintained at dilution by more than 9 times, which indicates the presence of buffer properties. The value of osmolality for these systems is significantly different: freshly squeezed juices of medicinal herbs have hypertensive properties (b in the range of 192–482 mmol/kg H_2O), while aqueous solutions of medicinal herbs have hypotonic properties. The value of surface tension of aqueous solutions in the range from 64.2 to 92.8 erg/cm².

Keywords: medicinal herbs; pH; osmolality; dangerous tension

Поиск биодеструкторов углеводов в кислых гудронах и продуктах их нейтрализации

Н. В. Шеховцова¹, А. Н. Меркурьев², Д. С. Мокеев¹

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

²Череповецкий государственный университет,
ул. Луначарского, 5, Череповец, Вологодская обл., 162600

E-mail: ninval@mail.ru

Из кислых гудронов ЯОПНМЗ им. Менделеева и продуктов их нейтрализации с помощью селективных лабораторных сред выделены смешанные сообщества и чистые культуры, способные окислять гексадекан и вазелиновое масло. В целях разработки способа биоремедиации мест хранения указанных отходов следует расширить поиск микроорганизмов-деструкторов. Для этого необходимо расширить круг углеводов, предлагаемых в качестве единственного источника углерода и энергии, с учетом химической трансформации компонентов кислых гудронов в процессе хранения.

Ключевые слова: кислые гудроны; нейтрализация кислых гудронов; углеводородокисляющие микроорганизмы; микроорганизмы-деструкторы; гексадекан; вазелиновое масло

Изучение углеводородокисляющих микроорганизмов на кафедре ботаники и микробиологии Ярославского госуниверситета началось с момента развития научно-исследовательских работ микробиологического направления. Только в 1981–1982 гг. под руководством д.б.н., профессора Н. В. Верховцевой были выполнены и успешно защищены 3 дипломные работы: «Динамика численности углеводородокисляющих микроорганизмов в сточных водах Ярославского завода технического углерода» студентки Л. Ю. Осокиной, «Выделение нефтеокисляющей микрофлоры из сточных вод предприятий г. Ярославля и Ярославской области и определение ее деструктивной активности» Л. И. Быковой, а также «Интенсификация биологической очистки производственных сточных вод шпалопропиточного завода» студента А. А. Симона.

Нами были исследованы кристаллические и осадочные породы, вскрытые глубокими и сверхглубокими скважинами [2; 6; 7], воды сбросного канала АО «Славнефть» [5]. В последнее время ведется поиск биодеструкторов компонентов кислых гудронов и продуктов их нейтрализации Ярославского опытно-промышленного нефтемаслозавода им. Д. И. Менделеева (ЯОПНМЗ им. Менделеева) с целью разработки способа биоремедиации мест хранения этих отходов производства.

Цель настоящей работы – проанализировать результаты рекогносцировочных исследований по выделению углеводородокисляющих микроорганизмов на селективных питательных средах для выявления методических трудностей и разработки методологии дальнейшего поиска эффективных биодеструкторов кислых гудронов и/или продуктов их нейтрализации.

Материалы и методы. Объектами исследования были 3 категории проб, отобранные из поверхностного слоя (0–10 см) осенью 2018 и весной 2019 г.:

продукты нейтрализации кислых гудронов (ПНКГ),
корнеобитаемые технические грунты,
высоченный кислый гудрон.

Корнеобитаемые технические грунты были отобраны с поверхности захороненных ПНКГ и с берега пруда-усреднителя. Пробы перед микробиологическим анализом хранили в герметично закупоренной таре: порошкообразных ПНКГ и грунтов – в воздушно-сухом состоянии, а высоченный кислый гудрон, представляющий собой вязкую субстанцию черного цвета, – в исходном виде.

Накопительные культуры получали в конических колбах из стекла или полистерола объемом на 100 или 250 мл. Навески проб в качестве инокулята составляли от 0,4 до 2,0 г в зависимости от объема питательной среды (50–100 мл). Аэробные условия создавали в статических условиях, заполняя колбу питательной средой только на 1/3 объема. Посевы культивировали при средних температурах 28 и 35°C.

Для выделения биодеструкторов использовали различные минеральные среды, рекомендованные для углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), в которые в качестве единственного источника углерода вносили тот или иной углеводород в количестве 1 % по объему. В первой серии опытов накопительные культуры УОМ получали на минеральной среде [3] следующего состава (г/л): NaNO_3 – 3,0; $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 1,0; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5; KCl – 0,5; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,01. Во второй серии применяли минеральную среду Варда [8], содержащую (г/л): NaCl – 0,4 г; NH_4Cl – 0,5 г; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,5 г; NaHPO_4

·7H₂O – 0,05 г; KН₂PO₄ – 0,05 г. В обоих случаях использовали воду водопроводную отстаиванную – 1000 мл. Минеральные среды стерилизовали при 1 атм в течение 20 минут. Фосфаты автоклавировали отдельно в пробирках в виде концентрированных в 10 раз растворов и вносили в среду непосредственно перед посевом. Углеводороды перед внесением в минеральную среду предварительно стерилизовали в автоклаве при 1 атм в течение 20 минут в пенициллиновых флаконах, плотно закрытых резиновой крышкой. В качестве единственного источника углерода и энергии вносили такие углеводороды, как гексан, гексадекан, вазелиновое масло, а также водорастворимую и твердую фракции высоченного кислого гудрона, полученные после его автоклавирования при 1,0 атм. Выделение микроорганизмов из накопительных культур в виде отдельных колоний производили посевом на плотные питательные среды (МПА и среду Эшби) методом истощающегося штриха или из предельных десятикратных разведений.

Способность бактериальных изолятов окислять жидкие нелетучие углеводороды (гексадекан и вазелиновое масло) проверяли по способности к росту на плотной минеральной среде [1] следующего состава (г/л): KNO₃ – 4,0; KН₂PO₄ – 0,6; Na₂HPO₄ · 12H₂O – 1,4; MgSO₄ · 7H₂O – 0,8; вода водопроводная – 1000 мл, агар-агар – 16,0. В центре чашки Петри, заполненной 20 мл плотной минеральной среды, стерильным пробочным сверлом делали лунку, в которую вносили 2 мл углеводорода. Контролем служил рост той же культуры на исходной минеральной среде без углеводорода.

Для изучения возможности стимуляции размножения УВОМ в ПНКГ *in situ* был поставлен эксперимент с однократным добавлением элементов минерального и углеродного питания в г на 1 кг ПНКГ по следующей схеме:

ПНКГ (исходный техногенный грунт);

ПНКГ + P_{0,1}, K_{0,1};

ПНКГ + P_{0,1}, K_{0,1} + N_{0,1};

ПНКГ + P_{0,1}, K_{0,1} + N_{0,1} + глюкоза_{0,5}.

Численность углеводородокисляющих микроорганизмов в разных вариантах опыта по биостимуляции определяли на среде Варда с гексадеканом или вазелиновым маслом в качестве единственного источника углерода и энергии методом определения наиболее вероятного числа.

Состав накопительных и чистоту изолированных культур определяли с помощью светлопольной микроскопии неокрашенных и окрашенных стандартными способами препаратов [1; 3].

Результаты и обсуждение. В накопительных культурах, полученных на основе минеральной среды для УОБ [3], признаки роста гексадеканокисляющих микроорганизмов и образование ими биопленок были замечены через 30 суток после повышения температуры культивирования до 35°C. Морфотипический состав гексадеканокисляющего сообщества представлен на рисунке 1. Установлено, что эта минеральная среда больше подходит для грамположительных бактерий, способных к образованию мицелия или его предшественников.

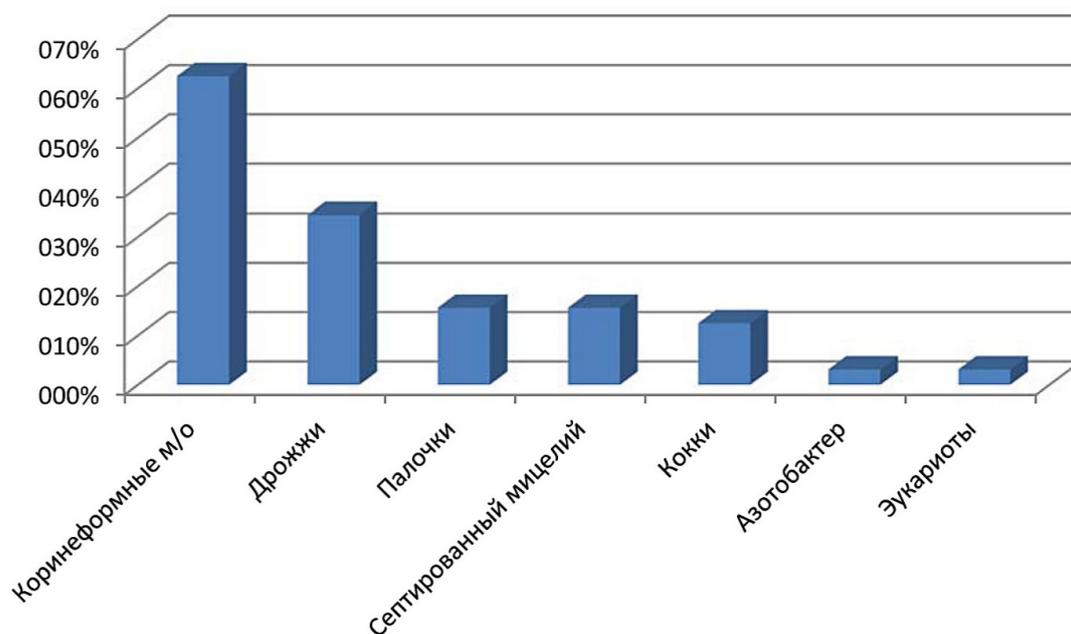


Рисунок 1. Качественный состав накопительной культуры гексадеканокисляющих микроорганизмов, полученной при 35°C.

В этой серии опытов не были обнаружены микроорганизмы, способные утилизировать растворимую и твердую фракции высоченных кислых гудронов, а также гексан.

Таблица 1

Характеристика роста выделенных бактериальных культур на питательных средах с разными углеводородами в двукратной повторности

Культура бактерий	Контроль без углеводорода	Углеводород				Описание штриха	Характеристика культуры
		гекса-декан		вазелиновое масло			
		1	2	1	2		
ТГ1	++	-	-	±	-	Светлый, блестящий, с неровным краем. Флуоресцирует.	Чистая культура: грамтрицательные (gr-) короткие палочки в агрегатах
ТГ2	++	-	±	±	-	Светлый, блестящий, с неровным краем, со светлыми включениями. Флуоресцирует.	Смешанная культура: грамположительные (gr+) кокки и спорообразующие палочки правильной формы в ассоциациях
ТГ3	++	±	±	-	±	Светлый, блестящий, с ровным краем. Флуоресцирует.	Смешанная культура: gr+ мелкие кокки и спорообразующие короткие палочки правильной формы.
ТГ4	++	±	±	±	±	Прозрачный, блестящий, с ровным краем. Флуоресцирует.	Смешанная культура: gr+ кокки в матриксе и длинные gr+ палочки в цепочках
ТГ5	++	±	±	-	±	Светлый, блестящий, с неровным краем. Флуоресцирует.	Смешанная культура: gr- короткие палочки и кокки в ассоциациях
ТГ6	++	±	±	±	-	Светлый, блестящий, с неровным краем.	Чистая культура: gr+ кокки в агрегатах
ТГ7	±	-	±	±	-	Светлый, блестящий, с ровным краем.	Чистая культура: gr+ крупные кокки
ТГ8*	±	++	++	-	±	Светлый, блестящий, с неровным краем. Флуоресцирует.	Чистая культура: gr+ бесспоровые короткие палочки неправильной формы, мельчающие до кокков, лежащие по отдельности
ТГ9*	++	±	++	±	-	Светлый, блестящий, с неровным краем. Флуоресцирует.	Чистая культура: gr+ кокки в агрегатах
ТГ10	++	±	-	-	-	Светлый, блестящий, с неровным краем.	Чистая культура: gr- короткие палочки в агрегатах
ТГ11*	±	±	++	±	±	Прозрачный, блестящий, с ровным краем. Флуоресцирует.	Чистая культура: gr- палочки, лежащие по отдельности
ТГ12*	-	±	±	±	±	Желтый, блестящий, ровный. Растет только с углеводородами.	Смешанная культура: gr+ спорообразующие палочки и кокки

Примечание: * – изоляты, способные с большой долей вероятности окислять углеводороды; «-» – рост по штриху отсутствует (контроль без углеводорода) или штрих не соприкасается с углеводородом в лунке, находящейся в центре ч. Петри; «±» – рост по штриху умеренный или штрих соприкасается с углеводородом, культура растет лучше, чем в контроле; «++» – интенсивный рост по штриху или культура дает биопленку на поверхности углеводорода в лунке.

Во второй серии получения накопительных культур при 28°C с использованием среды Варда [8] признаки роста гексадеканоксиляющих бактерий появились быстрее: на 7-е сутки культуральная жидкость помутнела, а в культуре с береговым грунтом пруда-усреднителя появилась биопленка. Далее из накопительных культур были получены изоляты в виде отдельных колоний на плотных средах и изучена их способность к росту на гексадекане и вазелиновом масле (таблица 1). В результате установлено, что 4 из 12 (33 %) выделенных изолятов бактерий с высокой долей вероятности способны окислять жидкие углеводороды: 3 чистые культуры (ТГ8, ТГ9, ТГ11) – только гексадекан; одна смешанная культура ТГ12 – оба углеводорода. Среди указанных изолятов преобладают грамположительные одноклеточные бактерии. Замечено, что состав минеральной среды влияет не только на скорость роста УОБ, качественный состав сообщества, но и на численность микроорганизмов. Так, в ПНКГ в первой серии численность гексадеканоксиляющих бактерий составляла 10² КОЕ/г, а во второй – не менее 10⁴ КОЕ/г. Результаты опыта по биостимуляции показали, что добавление элементов минерального питания N, P и K стимулирует развитие УОБ, а добавление легкоокисляемого безазотистого субстрата ингибирует их стимулирующий эффект.

Анализ полученных результатов и сопоставление их со сведениями о химической трансформации кислых гудронов в процессе их хранения [4] позволяют сделать заключение о необходимости оптимизации не только физико-химических факторов и минерального состава среды при выделении УОБ, но и получения накопительных культур с более широким кругом углеводородов, в частности, циклических, таких как бензол, толуол, ксилолы, нафталины.

Литература

1. Егоров Н. С. Руководство к практическим занятиям по микробиологии: практ. пособие. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1983. 215 с.
2. Оценка разнообразия углеводородоксиляющих микроорганизмов в породах глубоких горизонтов земной коры в пределах Московской синеклизы / Н. В. Шеховцова, К. А. Первушина, М. Ю. Яковлев, Г. А. Осипов, Т. П. Турова // Микроорганизмы и биосфера: материалы междунар. науч. конф. М., 2007. С. 150–152.
3. Практикум по микробиологии / Под ред. А. И. Нетрусова. М.: Академия, 2005. 608 с.
4. Технологические аспекты решения экологической проблемы кислых гудронов. Тонкослойный термический крекинг / А. Д. Зорин, Е. Н. Каратаев, В. Ф. Занозина и др. // Теоретическая и прикладная экология. 2014. № 3. С. 59–66.
5. Шеховцова Н. В., Кондакова Г. В., Струпович Е. Е. Проблемы биодеструкции углеводородов нефти в экосистеме сбросного канала // Проблемы биодеструкции техногенных загрязнителей окружающей среды: Материалы междунар. конф. Саратов, 2005. С. 118–119.
6. Шеховцова Н. В., Ягушкина А. Ю. Роль углеводородоксиляющих бактерий р. *Rhodococcus* в подземном микробноценозе разреза Воротиловской глубокой научной скважины // Вестник регионального отделения РАН. 2011. Т. 5. № 3. С. 46–49.
7. Шеховцова Н. В., Яковлев М. Ю., Осипов Г. А. Углеводородоксиляющее микробное сообщество, изолированное из пород, вскрытых Воротиловской глубокой научной скважиной // Микробное разнообразие: состояние, стратегия сохранения, биологический потенциал (ICOMID 2005): тез. докл. II междунар. конф. Пермь, 2005. С. 106–107.
8. Ward D. M., Brock T. D. Environmental factors influencing the rate of hydrocarbonoxidation in temperate lakes // *Appl. Environ. Microbiol.* 1976. Т. 31. № 5. P. 764–772.

Search for hydrocarbon biodestructors in acid tars and products of their neutralization

N. V. Shekhovtsova¹, A. N. Merkurjev², D. S. Mokeev¹

¹P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
Cherepovets State University,

²5 Lunacharskogo str., Cherepovets, Vologda region, 162600

E-mail: ninval@mail.ru

From acid tars Mendeleev YaOPNMZ and their neutralization products, mixed communities and pure cultures capable of oxidizing hexadecane and vaseline oil were isolated using selective laboratory media. In order to develop a method for bioremediation of the storage sites of these wastes, it is necessary to expand the search for degrading microorganisms. To do this, it is necessary to expand the range of hydrocarbons offered as the only source of carbon and energy, taking into account the chemical transformation of the components of acid tars during storage.

Keywords: Acid tars; neutralization of acid tars; hydrocarbon-oxidizing microorganisms; degrading microorganisms; hexadecane; vaseline oil

ЗООЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Фауна листоедов (Coleoptera: Megalopodidae, Chrysomelidae) окрестностей биостанции ЯрГУ «Улейма»

Д. В. Власов¹, А. А. Русинов², Н.А. Бондарь¹

¹Ярославский государственный историко-архитектурный и художественный музей-заповедник, Богоявленская пл., 25, Ярославль, 150000

²Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: mitrich-koroed@mail.ru

Изучена фауна листоедов (Coleoptera: Megalopodidae, Chrysomelidae) в окрестностях биостанции ЯрГУ «Улейма» (Ярославская область, Угличский район). На основании сборов авторов и изучения студенческих сборов отмечено обитание 137 видов, два из которых указываются впервые для Ярославской области.

Ключевые слова: фауна; листоеды; биостанция ЯрГУ «Улейма»

С момента основания биостанции ЯрГУ «Улейма» и начала проведения на ее базе практики по зоологии беспозвоночных листоеды неизменно оказывались в поле зрения сотрудников и студентов. Однако до сих пор сведения о видовом разнообразии представителей этого семейства в районе биостанции систематизированы не были, опубликована только информация о находках видов подсемейства Donaciinae [1].

Материалом послужили сборы авторов в окрестностях биостанции с 1988 по 2022 гг., а также все доступные студенческие сборы. В аннотированном списке приводятся места находок, предпочитаемые биотопы, ориентировочная встречаемость, а для новых и некоторых редких видов – данные этикеток и места хранения материала (ЗМ – Зоологический музей ЯрГУ, КАБ – коллекция А. О. Беньковского; КВ – коллекция Д. В. Власова, КНБ – коллекция Н. А. Бондаря, КТ – коллекция В. Д. Титова). Знаком «*» отмечены виды, впервые указываемые для региона. Номенклатура и порядок расположения надвидовых таксонов приведены по современной системе [2], относящей к листоедам зерновок (подсемейство Bruchinae). Расположение видов внутри родов – в алфавитном порядке. Помимо, собственно, Chrysomelidae, приведены сведения по роду *Zeugophora* (Megalopodidae), ранее включавшемуся в рассматриваемое семейство.

Сем. Megalopodidae

Zeugophora subspinosa (Fabricius, 1781) – лес, зарастающие вырубki, редок.

Сем. Chrysomelidae

Подсем. Bruchinae

Bruchus atomarius (Linnaeus, 1760) – луга и опушки, массовый вид.

Bruchus loti Paykull, 1800 – луга и опушки, немногочисленный вид.

Подсем. Donaciinae

Donacia aquatica (Linnaeus, 1758) [1] – водоемы вдоль «Фединой дороги»; берег р. Улеймы, обычен.

Donacia bicolora Zschach, 1788 – р. Улейма, единично.

Donacia brevitarsis Thomson, 1884 [1] – временные водоемы, редок.

Donacia cinerea Herbst, 1784 [1] – временные водоемы, не част.

Donacia clavipes Fabricius, 1792 [1] – р. Улейма, единично.

Donacia crassipes Fabricius, 1775 [1] – р. Улейма, обычен.

Donacia dentata Норре, 1795 [1] – р. Улейма, массовый вид.

Donacia impressa Paykull, 1799 [1] – реки Улейма и Юхоть, массовый вид.

Donacia marginata Норре, 1795 – р. Юхоть у дер. Еремейцево, единично.

Donacia obscura Gyllenhal, 1813 – болото Петрин Мох 14.06.2015 (1 экз., КВ); там же, 18.06.2017 (1 экз., КВ); там же, 14.06.2021 (1 экз., КВ).

Donacia semicuprea Panzer, 1796 [1] – р. Улейма, массовый вид.

Donacia thalassina Germar, 1811 [1] – р. Улейма, редок.

Donacia tomentosa Ahrens, 1810 [1] – р. Улейма, обычен.

Donacia versicolorea (Brahm, 1790) – водоем у болота по «Фединой дороге», многочисленный вид.

Donacia vulgaris Zschach 1788 [1] – р. Улейма, редок.

Plateumaris braccata (Scopoli, 1772) [1] – временный водоем в лесу 24.06.2008 (1 экз., ЗМ).

Plateumaris discolor (Panzer, 1795) [1] – болото Петрин Мох; болото «Змеиная поляна», многочисленный вид.

Подсем. **Criocerinae**

Crioceris duodecimpunctata (Linnaeus, 1758) – дер. Метево, единичная находка. Заносный лесостепной вид, связанный со спаржей.

Lema cyanella (Linnaeus, 1758) – влажные агроценозы, вырубки, берега рек, не част.

Lilioceris merdigera (Linnaeus, 1758) – сосняки с ландышем, немногочисленный вид.

Oulema erichsonii (Suffrian, 1841) – во влажных местах, 11.06.2012 (1 экз., КВ); там же, 20.06.2014 (1 экз., КВ); там же, 12.06.2015 (1 экз., КВ). Вид-двойник *O. septentrionis*, достоверно определяемый только по гениталиям самцов.

Oulema gallaeciana (Heyden, 1870) – во влажных местах, не част.

Oulema cf. melanopus (Linnaeus, 1758) – биостанция, единичные находки самок.

Oulema septentrionis (Weise, 1880) – во влажных местах, 01.07.1991 (1 экз., КВ), там же, 02.07.1996 (1 экз., КВ); вырубка 26.06.2014 (1 экз., КНБ). Вид-двойник *O. erichsonii*.

Подсем. **Cassidinae**

Cassida denticollis Suffrian, 1844 – сухие луга, немногочисленный вид.

Cassida flaveola Thunberg, 1794 – опушки, поляны, немногочисленный вид.

**Cassida hemisphaerica* Herbst, 1799 – единственный экз. собран 09.07.2012 (КВ).

Cassida nebulosa Linnaeus, 1758 – окраины деревень, немногочисленный вид.

Cassida panzeri Weise, 1907 – сухие луга, редок.

Cassida prasina Illiger, 1798 – сухие луга, немногочисленный вид.

Cassida rubiginosa Müller, 1776 – луга, опушки, зарастающие поля и вырубки, обычен.

Cassida sanguinolenta Müller, 1776 – сухие луга, немногочисленный вид.

Cassida sanguinosa Suffrian, 1844 – луга, немногочисленный вид.

Cassida stigmatica Suffrian, 1844 – сухие луга, немногочисленный вид.

Cassida vibex Linnaeus, 1767 – луга, опушки, зарастающие поля и вырубки, массовый вид.

Cassida viridis Linnaeus, 1758 – под пологом леса, обычен.

Cassida vittata Villers, 1789 – берега рек, луга, немногочисленный вид.

Подсем. **Chrysomelinae**

Chrysolina aurichalcea (Mannerheim, 1825) – рудеральные биотопы, локален.

Chrysolina fastuosa (Scopoli, 1763) – широко распространен, массовый вид.

Chrysolina geminata (Paykull, 1799) – луга и опушки со зверобоем, редок.

Chrysolina polita (Linnaeus, 1758) – влажные местообитания, обычен.

Chrysolina sanguinolenta (Linnaeus, 1758) – суходольные луга, редок.

Chrysolina staphylaea (Linnaeus, 1758) – берега рек, опушки и леса, обычен.

Chrysolina varians (Schaller, 1783) – луга, зарастающие зверобоем, массовый вид.

Chrysomela collaris Linnaeus, 1758 – берега водоемов, вырубки, обычен.

Chrysomela cuprea Fabricius, 1775 – опушки, зарастающие вырубки, редок, встречается не каждый год.

Chrysomela lapponica Linnaeus, 1758 – берег р. Улеймы 25.06.1991 (1 экз., КВ).

Chrysomela populi Linnaeus, 1758 – опушки, леса, зарастающие вырубки, массовый вид.

Chrysomela tremula Fabricius, 1787 – опушки, леса, зарастающие вырубки, обычен.

Chrysomela vigintipunctata (Scopoli, 1763) – ивняки по берегам водоемов, массовый вид в отдельные годы.

Gastrophysa polygoni (Linnaeus, 1758) – населенные пункты, обочины дорог, редок.

Gastrophysa viridula (DeGeer, 1775) – берега рек Улеймы и Юхоти, локален и редок.

Gonioctena decemnotata (Marshall, 1802) – опушки и зарастающие вырубки, обычен.

Gonioctena quinquepunctata (Fabricius, 1787) – болото Петрин Мох; лиственные леса и вырубки, немногочисленный вид.

Gonioctena viminalis (Linnaeus, 1758) – вырубки и зарастающие ивами поля, массовый вид.

Leptinotarsa decemlineata (Say, 1824) – в массе на картофельных полях и приусадебных участках; единичные жуки, вероятно, мигранты, собраны на лесных дорогах и опушках.

Phaedon armoraciae (Linnaeus, 1758) – берега рек Улеймы и Юхоти, редок.

Phaedon cochleariae (Fabricius, 1792) – берега рек Улеймы и Юхоти, приусадебные участки, обычен.

Phratora atrovirens (Cornelius, 1857) – болото Петрин Мох, опушки, берега рек, зарастающие вырубки, немногочисленный вид.

Phratora laticollis (Suffrian, 1851) – опушки, берега рек, зарастающие вырубки, не част.

Phratora vitellinae (Linnaeus, 1758) – повсеместно в ивняках, массовый вид.

Phratora vulgatissima (Linnaeus, 1758) – повсеместно в ивняках, массовый вид.

Plagioderma versicolora (Laicharting, 1781) – повсеместно в ивняках, массовый вид.

Plagiosterna aenea (Linnaeus, 1758) – повсеместно в сероольшаниках, массовый вид.

Prasocuris (Hydrothassa) marginella (Linnaeus, 1758) – берега водоемов и заболоченные леса, редок.

Prasocuris phellandrii (Linnaeus, 1758) – берега рек Улеймы и Юхоти, временные водоемы, редок.

Подсем. **Galerucinae**

Agelastica alni (Linnaeus, 1758) – повсеместно в сероольшаниках, массовый вид.

Galeruca tanacetii (Linnaeus, 1758) – луга различных типов, обычен.

Galerucella calmariensis (Linnaeus, 1767) – берега водоемов, заболоченные вырубки, переувлажненные луга, немногочисленный вид.

Galerucella grisescens (Joannis, 1865) – болото Петрин Мох; берега водоемов, заболоченные вырубки, переувлажненные луга, немногочисленный вид.

Galerucella lineola (Fabricius, 1781) – повсеместно в ивняках, массовый вид.

Galerucella nymphaeae (Linnaeus, 1758) – в реках Улейме и Юхоти, массовый вид.

Galerucella pusilla (Duftschmid, 1825) – берега водоемов, заболоченные вырубки, переувлажненные луга, немногочисленный вид.

Galerucella sagittariae (Gyllenhal, 1813) – болото Петрин Мох 22.05.2016 (1 экз., КВ); низинное болото по «Фединой дороге» 12.07.1995 (1 экз., КВ).

Galerucella tenella (Linnaeus, 1760) – повсеместно, массовый вид.

Lochmaea capreae (Linnaeus, 1758) – повсеместно в ивняках, массовый вид.

Luperus flavipes (Linnaeus, 1767) – опушки, зарастающие вырубки, редок.

Phyllobrotica quadrimaculata (Linnaeus, 1758) – берега водоемов, заболоченные леса и вырубки, редок.

Pyrrhalta viburni (Paykull, 1799) – вырубки и опушки лесов, обычен.

Подсем. **Alticinae**

Altica oleracea (Linnaeus, 1758) – луга, лесные опушки, вырубки, обычен.

Aphthona erichsoni (Zetterstedt, 1838) – болото Петрин Мох 14.06.2015 (1 экз., КВ); там же, 22.05.2016 (1 экз., КВ).

Aphthona euphorbiae (Schrank, 1781) – агроценозы, опушки, редок.

Aphthona lutescens (Gyllenhal, 1813) – болото Петрин Мох 18.06.2017 (1 экз., КВ).

Aphthona nonstriata (Goeze, 1777) – берега рек Улеймы и Юхоти, низинные болота; локальный вид, может достигать высокой численности.

Batophila rubi (Paykull, 1799) – изреженные леса и вырубки с малиной, обычен.

Chaetocnema aridula (Gyllenhal, 1827) – агроценозы, редок.

Chaetocnema hortensis (Geoffroy, 1785) – опушки и агроценозы, не част.

Chaetocnema sahlbergii (Gyllenhal, 1827) – болото Петрин Мох, в массе; болотистые берега р. Улеймы (в годы с низким уровнем воды), редок.

Crepidodera aurata (Marsham, 1802) – вырубки и зарастающие поля, массовый вид.

Crepidodera fulvicornis (Fabricius, 1792) – повсеместно, массовый вид.

Epitrix pubescens (Koch, 1803) – тенистые овраги по берегам р. Улеймы, редок.

Hippuriphila modeeri (Linnaeus, 1760) – берег р. Улеймы 14.06.1997 (1 экз., КВ).

Longitarsus melanocephalus (Degeer, 1775) – сухие луга, не част.

Longitarsus parvulus (Paykull, 1799) – агроценозы, редок.

Lythraia salicariae (Paykull, 1800) – болота и берега водоемов, обычен.

Mantura chrysanthemi (Koch, 1803) – окр. дер. Чириково 20.06.1995 (1 экз., КВ).

Neocrepidodera ferruginea (Scopoli, 1763) – опушки, вырубки, редок.

Neocrepidodera motschulskii (Konstantinov, 1991) – сухие луга, не част.

Phyllotreta atra (Fabricius, 1775) – влажные местообитания, редок.

Phyllotreta dilatata Thomson, 1866 – р. Улейма, массовый на жерушнике земноводном.

Phyllotreta nemorum (Linnaeus, 1758) – берег р. Улеймы, луга, лесные поляны, обычен.

**Phyllotreta ochripes* (Curtis, 1837) – р. Улейма, Рогипра в воде 19.06.2005 (3 экз., КВ); там же, 24.06.2005 (4 экз., 3М); там же, 15.07.2017 (1 экз., КТ).

Phyllotreta undulata Kutschera, 1860 – берег р. Улеймы, луга, лесные поляны, обычен.

Phyllotreta vittula (Redtenbacher, 1849) – луга разных типов, болота, редок.

Psylliodes affinis (Paykull, 1799) – тенистые овраги по берегам р. Улеймы, не част.

Psylliodes chalcomera (Illiger, 1807) – луга разных типов, не част.

Psylliodes cucullata (Illiger, 1807) – сухие луга, не част.

Psylliodes dulcamarae (Koch, 1803) – тенистые овраги по берегам р. Улеймы, не част.

Psylliodes napi (Fabricius, 1792) – луга, приусадебные участки, не част.

Подсем. **Cryptocephalinae**

Clytra quadripunctata (Linnaeus, 1758) – в 1970–90-е гг. обычный вид, в последнее десятилетие не отмечался. Исчезновение вида в сборах, вероятно, связано с антропогенной деградацией колоний муравьев *Formica* L. на территории биостанции.

Labidostomis lepida Lefevre, 1872 – берега р. Улеймы и Юхоти, вырубки, массовый вид.

Labidostomis longimana (Linnaeus, 1760) – суходольные луга, локален и редок.

Labidostomis tridentata (Linnaeus, 1758) – вырубка, 23.06.2012 (1 экз., КНБ); берег р. Улеймы 12.07.2013 (1 экз., КНБ).

Smaragdina flavicollis (Charpentier, 1825) – затененные сероольшаники, редок.

Smaragdina salicina (Scopoli, 1763) – зарастающие луга и вырубки, немногочисленный вид.

Cryptocephalus aureolus Suffrian, 1847 – суходольные луга, немногочисленный вид.

Cryptocephalus biguttatus (Scopoli, 1763) – луга разных типов, обычен.

Cryptocephalus bilineatus (Linnaeus, 1767) – луг у д. Семенково 17.07.2016 (1 экз., КВ).

Cryptocephalus bipunctatus (Linnaeus, 1758) – опушки ельников, редок.

Cryptocephalus coryli (Linnaeus, 1758) – вырубки и опушки, довольно редок.

Cryptocephalus decemmaculatus (Linnaeus, 1758) – болото Петрин Мох; зарастающая вырубка, немногочисленный вид.

Cryptocephalus fulvus (Goeze, 1777) – сухие луга в окр. д. Семенково и Володино, локальный немногочисленный вид.

Cryptocephalus labiatus (Linnaeus, 1760) – зарастающие вырубки и верховые болота, массовый вид.

Cryptocephalus moraei (Linnaeus, 1758) – луга и лесные опушки, заросшие зверобоем, немногочисленный вид.

Cryptocephalus nitidus (Linnaeus, 1758) – болото Петрин Мох, лесные опушки, вырубки, немногочисленный вид.

Cryptocephalus octopunctatus (Scopoli, 1763) – зарастающие поля и вырубки, обычен.

Cryptocephalus parvulus Müller, 1776 – единственный экз. собран 17.06.2002 (КВ).

Cryptocephalus punctiger Paykull, 1799 – единственный экз. собран 29.06.1994 (КВ).

Cryptocephalus pusillus Fabricius, 1777 – вырубки и опушки, редок.

Cryptocephalus quadripustulatus Gyllenhal, 1813 – болото «Змеиная поляна» 22–24.06.1994 (2 экз., КВ); там же, 18.06.2005 (1 экз., КАБ).

Cryptocephalus sericeus (Linnaeus, 1758) – суходольные луга, не част.

Cryptocephalus solivagus Leonardi, Sassi, 2001 – луга, обычен.

Подсем. **Eumolpinae**

Bromius obscurus (Linnaeus, 1758) – луга, лесные опушки, вырубки, массовый вид.

Pachnophorus pilosus (Rossi, 1790) – суходольные луга, редок.

Таким образом, в окрестностях биостанции ЯрГУ «Улейма» достоверно зарегистрированы 1 вид Megalopodidae (из 3 известных в Ярославской области) и 136 видов Chrysomelidae (из 260–265, отмеченных в регионе), из которых два таксона впервые указываются для региона. Несомненно, на изученной территории обитают виды, нами не обнаруженные. Особенно это относится к представителям подсемейства Alticinae, наиболее мелким и трудно идентифицируемым листоедам, остающимся вне поля зрения студентов на полевых практиках.

Благодарности: авторы искренне признательны д.б.н. А. О. Беньковскому (Москва) за проверку определений и помощь в идентификации таксономически сложных видов.

Литература

1. Власов Д. В., Русинов А. А. Фауна радужниц (Donaciinae, Chrysomelidae, Coleoptera) Ярославской области // Гидроэнтомология в России и сопредельных странах: материалы V Всероссийского симпозиума по амфибиотическим и водным насекомым / Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН. Ярославль, 2013. С. 35–40.

2. Catalogue of Palearctic Coleoptera. Vol. 6. Chrysomeloidea / Eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup: Apollo Books, 2010. 924 p.

Fauna of leaf beetles (Coleoptera: Megalopodidae, Chrysomelidae) of the environs biostation YarSU “Uleima”

D. V. Vlasov¹, A. A. Rusinov², N. A. Bondar¹

¹Yaroslavl State Historical and Architectural Museum-Reserve,
25 Bogoyavlenskaya sq., Yaroslavl, 150000

²P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: mitrich-koroed@mail.ru

A research of the fauna of leaf beetles (Coleoptera: Megalopodidae, Chrysomelidae) living in the environs of the biostation of YarSU “Uleima” (Yaroslavl region, Uglich district) was carried out. Based on the gatherings of the authors and the study of student collections, the habitat of 137 species have been, of which 2 were noted for the first time for the Yaroslavl region.

Keywords: fauna; leaf beetles; biostation YarSU “Uleima”

УДК 556.555.6:581.132

Содержание растительных пигментов в верхнем слое донных отложений озера Неро

О. А. Гусева

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: olgagus5@rambler.ru

Озеро Неро является одним из крупнейших озер Ярославской области и самым продуктивным водоемом Верхневолжского региона. Донные отложения озера представлены преимущественно сапропелями. Формирование отложений подобного типа связано в основном с функционированием экосистемы водоема. Растительные пигменты являются важными параметрами, по которым можно судить о состоянии растительного сообщества, о степени эвтрофикации водоема, его экологическом статусе. Они исследуются главным образом в составе фитопланктона. Представлены результаты исследований содержания хлорофилла «а» и феопигментов в разных частях озера Неро. Установлено максимальное содержание суммы хлорофилла а и феопигментов в донных отложениях открытой части озера с водозастойным режимом, несколько меньшее – в южной части с зарослями макрофитов и минимальное – в отложениях вблизи устья и истока рек.

Ключевые слова: донные отложения; сапропель; планктон; хлорофилл «а»; феопигменты

Озеро Неро является одним из крупнейших водоемов Ярославской области и самым продуктивным в Верхневолжском регионе. Оно привлекает к себе внимание исследователей не только своими размерами, но и тем, что в настоящее время находится на стадии обмеления и зарастания. Зарастание озера высшей водной растительностью оценивается как 22–27,2 % [4], скорость осадконакопления близка к 1 мм/год [5]. Основные морфометрические характеристики озера, следующие: площадь – 57,8 км², площадь мелководий – 50 %, средняя глубина – 1,6 м. Неро является проточным водоемом: в него впадает более двух десятков рек и ручьев, самый крупный из которых – р. Сара, а вытекает только река Векса; коэффициент водообмена – 2,19 [1]. По берегам озера расположено большое количество населенных пунктов, среди которых г. Ростов Великий. Изменения, происходящие в озерной экосистеме, оказывают влияние и на прилегающие территории, что увеличивает важность изучения этого водоема.

Объектом исследования являются донные отложения озера Неро, которые представлены сапропелем – сложным органоминеральным комплексом веществ, формирующимся в результате биохимических, микробиологических и механических процессов из остатков отмирающих растительных и животных организмов и привносимых в водоёмы органических и минеральных примесей. Цель исследования – выяв-

ление закономерностей горизонтального распределения растительных пигментов в верхнем слое донных отложений оз. Неро.

Пробы донных отложений отбирались в первой половине июня 2018 г. на девяти станциях, номера которых соответствуют стандартной сетке станций ИБВВ РАН на оз. Неро [4]. Станция 2 находится напротив устья р. Сары, здесь произрастает роголистник тёмно-зелёный (*Ceratophyllum demersum*) и ежеголовник (*Sparganium erectum*), станция 6 – у истока р. Векса, станции 3–5 – в открытой части акватории между станциями 2 и 6, станции 10, 11, 12 и 14 расположены в заливах южной части озера, заросших макрофитами (рис. 1). На станции 10 преобладающее растение – рогоз узколистый (*Typha angustifolia*), на станции 11 – кубышка жёлтая (*Nuphar lutea*), тростник обыкновенный (*Phragmites australis*) и уруть мутовчатая (*Myriophyllum verticillatum*), на станции 12 – тростник обыкновенный, на станции 14 – рдест блестящий (*Potamogeton lucens*). Глубины отбора проб и характер донных отложений приведены в табл. 1. Отбор проб производился дночерпателем стратификационным, который имеет длину 42 см и позволяет делить полученную колонку донных отложений на слои мощностью 3 см. В данной публикации рассматриваются два верхних слоя (глубины 0–3 см и 3–6 см).

Таблица 1

Характеристика верхнего (0–6 см) слоя донных отложений оз. Неро в июне 2018 г.

№ станции	Глубина станции, см	Тип грунта
2	155	Сапропель оливковый с большим количеством растительных остатков
3	170	Сапропель серо-оливковый с включениями растительных остатков
4	250	Сапропель серо-оливковый
5	180	Сапропель серый с оливковым оттенком, с растительными остатками
6	136	Сапропель черно-оливковый с растительными остатками
10	184	Сапропель черно-коричневый с растительными остатками
11	160	Сапропель черный с оливковыми пятнами, с растительными остатками и раковинами моллюсков
12	154	Сапропель серовато-оливковый с мелкими растительными остатками
14	190	Сапропель, неоднородно окрашенный с темными и оливковыми пятнами

Для определения содержания растительных пигментов во взятых образцах использован стандартный спектрофотометрический метод [2; 3]. Концентрация продуктов распада хлорофилла определена методом Лоренцена: экстракт подкисляется добавлением в кювету двух капель соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/л для перевода хлорофилла в феофитин и проводится повторное измерение на длинах волн 750 и 664 нм [2]. Концентрация осадочного хлорофилла рассчитана как сумма чистого хлорофилла «а» с феопигментами по уравнениям Лоренцена [5]. В отобранных образцах в однократной повторности определена влажность весовым методом и количество органического вещества (ОВ) методом сухого сжигания.

Установлено, что доля органического вещества в образцах изменяется от 28 до 41 %. Наибольшие количества ОВ обнаружены в отложениях ст. 2, что связано с развитием здесь макрофитов и наличием крупных растительных остатков в составе донных отложений. Минимальные количества ОВ приурочены к отложениям на ст. 6, что, видимо, связано с отсутствием зарослей макрофитов в месте отбора проб и неблагоприятными условиями для развития фитопланктона (наличие течения). В донных отложениях остальных станций значения данного показателя составляют 30–38 %. Относительная влажность отложений меняется от 74 до 92 %. Минимальные значения влажности отмечены у проб со станций, расположенных вблизи рек (ст. 2 и 6).

Данные по содержанию растительных пигментов (хлорофилла «а» и феопигментов) в донных отложениях приведены в табл. 2.

Сумма хлорофилла «а» и феопигментов в верхнем слое донных отложений меняется в широких пределах: более чем в 8,5 раз. Высокие значения этого показателя характерны для донных отложений озера и характеризуют его как гипертрофный водоем [2]. Высокая вариабельность наблюдается и при сравнении двух образцов, отобранных на одной станции, например, на ст. 6 сумма Хл «а» и Ф в слое 0–3 см почти в два раза превышает таковую в слое 3–6 см. Наиболее высокие значения этого показателя характерны для отложений в открытой части озера (ст. 3–5), где условия для развития фитопланктона и сохранения

продуктов его распада (медленное движение воды, отсутствие макрофитов) более благоприятны, чем на других участках дна. Минимальная концентрация Хл «а» + Ф отмечена на ст. 2. Доля феопигментов в сумме Хл «а» и Ф на всех станциях превышает 50 %, что говорит о значительной деградации пигментного фонда. Наименьшая доля феопигментов обнаружена на ст. 2 и 6, относительно низкая доля – на ст. 5. В остальных точках отбора доля феопигментов значительно выше.

Таблица 2

Показатели содержания феопигментов (Ф) и хлорофилла «а» (Хл «а») в донных отложениях оз. Неро в июне 2018 г.

№ станции	Глубина, см	Сумма Хл «а» и Ф, мкг/г сух. грунта	Ф, мкг/г сух. грунта	Хл «а», мкг/г сух. грунта	Ф, %	Хл «а», %
2	0–3	130,6	96,9	33,7	74,2	25,8
	3–6	90,4	59,1	31,3	65,4	34,6
6	0–3	252,4	147,2	105,1	58,4	41,6
	3–6	129,1	70,8	58,2	54,8	45,2
3	0–3	560,2	497,2	63,0	88,8	11,2
	3–6	773,6	691,1	82,5	89,3	10,7
4	0–3	312,3	276,6	35,7	88,6	11,4
	3–6	302,9	288,4	14,4	95,2	4,8
5	0–3	292,6	219,9	72,7	75,2	24,8
	3–6	273,5	217,7	55,8	79,6	20,4
10	0–3	431,0	392,5	38,5	91,1	8,9
	3–6	304,2	277,5	26,7	91,2	8,8
11	0–3	759,2	684,3	75,0	90,1	9,9
	3–6	359,3	316,5	42,8	88,1	11,9
12	0–3	345,5	310,5	34,9	89,9	10,1
	3–6	316,4	284,1	32,3	89,8	10,2
14	0–3	160,5	137,6	22,9	85,7	14,3
	3–6	309,1	279,0	30,1	90,3	9,7

Различия в расположении и условиях накопления и разложения растительных пигментов позволили разделить все исследованные станции на три группы (табл. 3). Максимальное значение Хл «а» + Ф характерно для станций группы 2, что в 1,1 раза превышает данный показатель для группы 3 и более чем в 2,5 раза – для группы 1. Открытая часть озера характеризуется активным развитием фитопланктона, являющегося основным источником растительных пигментов в донных отложениях, и одновременно здесь наблюдается застойный водный режим, что приводит к дефициту кислорода в придонной воде и снижению скорости минерализации органического вещества. В группе 2 южной части озера размножению фитопланктона препятствуют заросли макрофитов, а станции группы 1 характеризуются более активным водным режимом, что также снижает продуктивность фитопланктона.

По содержанию хлорофилла «а» станции первой и второй групп практически не различаются, а станции третьей группы характеризуются пониженным его значением. По-видимому, в данном случае развитие сообществ макрофитов является решающим фактором, снижающим количество хлорофилла «а» в донных отложениях.

Соотношение хлорофилла «а» и феопигментов в разных группах показывает минимальную долю феопигментов на станциях группы 1. Аналогичное снижение доли феопигментов в истоках и устьях рек отмечено на оз. Плещеево [4]. Очевидно, что в данных местообитаниях процессы перехода хлорофилла «а» в феопигменты ослаблены по сравнению с застойными частями озера.

Среднее содержание растительных пигментов в верхнем слое донных отложений оз. Неро в июне 2018 г. на станциях, сгруппированных по разным признакам

№ группы	Номера станций	Объединяющий признак	Хл «а» + Ф, мкг/г сух. грунта	Ф, мкг/г сух. грунта	Хл «а», мкг/г сух. грунта	Хл «а» (Ф), %
1	2, 6	Истоки и устья рек с более проточным режимом, чем в основной акватории	150,6 ±35,2*	93,5 ±1,6	57,1 ±17,1	36,8 ± 4,3 (63,2±4,3)
2	3, 4, 5	Открытая часть озера без макрофитов	419,2 ±83,2	365,2 ±77,5	54,0 ±10,2	13,9 ± 3,0 (86,1±3,0)
3	10, 11, 12, 14	Заливы южной части озера с зарослями макрофитов	373,2 ±61,3	335,3 ±55,8	37,9 ±5,8	10,5 ±0,6 (89,5±0,6)

* – стандартное отклонение

Таким образом, проведенное исследование подтверждает статус оз. Неро как гипертрофного водоема. Наиболее благоприятные условия для образования и накопления растительных пигментов выявлены в центральной и северной открытых частях озера, характеризующихся водозастойным режимом и отсутствием сообществ макрофитов. В южной части озера, заросшей макрофитами, сумма Хл «а» + Ф снижается, и минимальные значения этого показателя установлены для участков дна вблизи устья и истока рек.

Литература

1. Гидрология и гидрохимия озера Неро / Э. С. Бикбулатов, Е. М. Бикбулатова, А. С. Литвинов, С. А. Поддубный. Рыбинск, 2003. 192 с.
2. Сигарёва Л. Е. Хлорофилл в донных отложениях волжских водоемов. М.: Товарищество научных изданий КМК, 2012. 217 с.
3. Состояние экосистемы озера Неро в начале XXI века / Отв. ред. В. И. Лазарева. М.: Наука, 2008. 406 с.
4. Тюремнов С. Н. Возраст сапропелевых отложений средней полосы Европейской части СССР // Тр. лаборатории сапропелевых отложений. М.: Изд-во АН СССР, 1956. Вып. 6. С. 40–54.
5. Lorenzen G. J. Determination of chlorophyll and pheopigments: spectrophotometric equations // *Limnol. Oceanogr.* 1967. Vol. 12. № 2. P. 343–346.

The distribution of plant pigments in the upper layer of bottom sediments of lake Nero

O. A. Guseva

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: olgagus5@rambler.ru

Lake Nero is one of the largest lakes in the Yaroslavl region and the most productive reservoir in the Upper Volga region. The bottom sediments of the lake are mainly represented by sapropels. The formation of bottom sediments of this type is mainly associated with the functioning of the reservoir itself, its ecosystem. Plant pigments are important parameters by which one can judge the state of the plant community, the degree of eutrophication of the reservoir, its ecological status. Plant pigments are studied mainly in the composition of phytoplankton. This paper presents the results of studies of the content of chlorophyll “a” and pheopigments in different parts of Lake Nero. The maximum content of the amount of chlorophyll a and pheopigments in the bottom sediments of the open part of the lake with a water-resistant regime has been established, somewhat lower – in the southern part with macrophyte thickets and minimal - in sediments near the mouth and source of rivers.

Keywords: bottom sediments; sapropel; plankton; chlorophyll “a”; pheopigments

Влияние глифосата и имидаклоприда на сердечный ритм *Danio rerio* и *Daphnia magna*

В. И. Коржевина¹, Т. Ф. Лукьянов¹, А. С. Мачихин³,
А. В. Гурылева³, А. Б. Бурлаков^{3, 4}, В. В. Крылов^{2, 3}

¹Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

²Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
п. Борок, 109, Некоузский р-н, Ярославская обл., 152742

³Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
ул. Бултерова, 15, Москва, 117342

⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
ул. Ленинские горы, 1, стр. 12, Москва, 119991

E-mail: kryloff@ibiw.ru

Предложенная недавно для токсикологии неинвазивная регистрация оптическими методами и последующая оценка изменений частоты сердечных сокращений и вариабельности сердечного ритма была апробирована в экспериментах с *Daphnia magna* и эмбрионами *Danio rerio*, экспонированными в растворах глифосата (20 мг/л, 2 мг/л, 0,2 мг/л и 0,02 мг/л) и имидаклоприда (30 мг/л, 3 мг/л, 0,3 мг/л и 0,03 мг/л). Результаты указывают на то, что регистрация показателей сердечной деятельности этих тест-объектов может применяться для быстрого определения токсичности растворов ксенобиотиков. Были заметны различия в реакции исследованных животных на предъявляемые воздействия. Чувствительность использованного метода превышает чувствительность подходов, оценивающих острую токсичность, но уступает длительным хроническим тестам.

Ключевые слова: данио; дафния; глифосат; имидаклоприд; частота сердечных сокращений; вариабельность сердечного ритма; токсичность

С развитием прикладной науки и промышленности возрастает количество и объемы ксенобиотиков, привносимых в окружающую среду. Часть этих соединений токсична, то есть может оказать пагубное воздействие на физиологические процессы и размножение живых организмов. Для оценки токсичности проводят процедуру биотестирования, основанную на регистрации гибели, изменений репродукции, физиологических или поведенческих показателей тест-объектов – легко культивируемых и чувствительных к разным воздействиям видов животных и растений. Различают хроническую и острую токсичность. Острая токсичность определяется в краткосрочных экспериментах на основе гибели 50 % и более особей, подвергнутых экспозиции. Хроническая токсичность определяет нелетальные эффекты токсикантов в продолжительных экспериментах. Длительность таких экспериментов в настоящее время – одна из основных проблем токсикологии. Для её решения в последнее время предложено несколько подходов, обладающих высокой чувствительностью и относительно небольшим сроком выполнения всех экспериментальных процедур.

Одним из таких чувствительных подходов является неинвазивная регистрация оптическими методами и последующая оценка изменений частоты сердечных сокращений и вариабельности сердечного ритма в ответ на действие токсикантов. Для этих целей используют прозрачные тест-объекты. Чтобы понять, соотносятся ли результаты такой оценки с результатами классических тестов на хроническую токсичность, необходимы исследования на хорошо изученных тест-объектах, для которых есть исчерпывающая информация о реакции на различные вещества в хронических токсикологических опытах. Среди таких тест-объектов можно выделить ветвистоусых рачков *Daphnia magna* и карповых рыб *Danio rerio*. У представителей первого вида внешние покровы прозрачны на протяжении всего онтогенеза, данио прозрачны на стадии эмбриона, что позволяет использовать эти тест-объекты для неинвазивной регистрации частоты сердечных сокращений оптическими методами.

Одним из наиболее актуальных направлений токсикологических исследований является оценка хронической токсичности пестицидов, широко применяемых в сельском хозяйстве. В настоящее время в больших количествах применяются имидаклоприд и глифосат. Первое вещество – это неоникотиноид, используемый в качестве инсектицида. Имидаклоприд поражает центральную нервную систему насекомых за счет связывания никотина с ацетилхолиновыми рецепторами, что вызывает паралич жизненно необходимых центров [1]. Глифосат – один из наиболее распространенных гербицидов широкого спектра действия. Это вещество ингибирует синтазу в шикиматном пути, ответственную за синтез растениями ароматических аминокислот [2].

Целью работы была оценка изменения частоты сердечных сокращений и вариабельности сердечного ритма у ювенильных особей *D. Magna* и эмбрионов *D. rerio* в ответ на разное по продолжительности воздействие гербицида глифосат и инсектицида имидаклоприд.

Культуры *D. magna* и *D. rerio* содержались в Институте биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина в условиях, соответствующих стандартным протоколам. Для экспериментов с *D. magna* из синхронизированной культуры отбирали особей среднего размера в возрасте 4–5 дней. В экспериментах с *D. rerio* использовали эмбрионы, полученные после нереста рыб.

В экспериментах использовали водные растворы глифосата с концентрацией 20 мг/л, 2 мг/л, 0,2 мг/л и 0,02 мг/л и имидаклоприда с концентрацией 30 мг/л, 3 мг/л, 0,3 мг/л и 0,03 мг/л. Для приготовления растворов использовали культивационную воду.

Дафний отлавливали пипеткой и группами по 10 особей помещали в стаканы с растворами по мере увеличения концентраций с интервалом в 20 минут, начиная с контроля. Через 1, 3, и 24 часа рачков перемещали на часовое предметное стекло и производили фотосъемку области сердца у особей в той же очередности, в которой они помещались в растворы. В экспериментах с *D. rerio* эмбрионы помещали в чашки Петри диаметром 50 мм, заполненные исследуемыми растворами, по одному эмбриону в чашку. Регистрацию сердцебиений у эмбрионов данио проводили через 30 мин, 5 ч и 24 ч с начала экспозиции.

Для регистрации сердцебиений использовали световой микроскоп Olympus CX-35, оборудованный монохромной CMOS-камерой The Imaging Source DMK 33UX250. Расположив сердце в поле зрения, регистрировали серию фотоснимков в количестве 2000 изображений (разрядность 12 бит, разрешение 1920x1080 пикселей) со скоростью 100 кадров в секунду. Для каждой концентрации в каждой временной точке были сняты от 6 до 12 тест-объектов.

Обработку полученных кадров проводили при помощи специального программного обеспечения, разработанного в Научно-технологическом центре уникального приборостроения РАН, по описанному в предыдущих статьях алгоритму [3]. Программное обеспечение строило фотоплетизмограмму и выводило показатели сердечного ритма: частоту сердечных сокращений (уд/мин), средний интервал между сокращениями (мс), разницу между максимальным и минимальным интервалами сердечных сокращений (мс), отношение максимального и минимального интервалов сердечных сокращений, RMSSD (показатель вариабельности сердечного ритма, равный квадратному корню из среднего значения квадратов последовательных различий между соседними NN интервалами) и коэффициент вариации частоты сердечных сокращений (CV).

Глифосат. После экспозиции дафний в исследуемых растворах глифосата в течение 1 часа значимых отклонений исследуемых показателей от контроля выявлено не было. При этом частота сердечных сокращений рачков в растворе глифосата с концентрацией 20 мг/л заметно снизилась, а по показателю RMSSD эта группа отличалась от контроля на уровне статистической тенденции ($p = 0.077$).

В группе дафний, содержащейся в растворе глифосата с концентрацией 20 мг/л, значимо возрастала частота сердечных сокращений по сравнению с контролем после 3 часов экспозиции. Показатели вариабельности ритма при этом снижались, но различия были статистически незначимы.

Длительная экспозиция рачков в растворах глифосата с концентрацией 0,2 мг/л, 2 мг/л и 20 мг/л в течение 24 часов приводила к снижению частоты сердечных сокращений и увеличению вариабельности ритма, но статистически значимые отличия от контроля были показаны только для групп 0,2 мг/л и 20 мг/л.

Экспозиция эмбрионов *D. Rerio* в растворах глифосата не вызывала значимых изменений исследуемых показателей по сравнению с контролем. Но при этом было заметно незначительное снижение частоты сердечных сокращений во всех группах после длительной экспозиции в течение 24 часов.

Имидаклоприд. Экспозиция дафний в исследуемых растворах имидаклоприда с концентрацией 0,03, 0,3, 3 и 30 мг/л в течение 1 и 3 часов не привела к статистически значимым отклонениям оцениваемых показателей от контроля. После длительной экспозиции рачков в растворе имидаклоприда с концентрацией 30 мг/л частота сердечных сокращений была значимо ниже, а показатели вариабельности сердечного ритма значимо выше контрольных значений.

В экспериментах с эмбрионами *D. rerio* значимое снижение частоты сердечных сокращений также регистрировали в растворе имидаклоприда с концентрацией 30 мг/л. Однако, в отличие от дафний, этот эффект проявлялся при любой длительности экспозиции. Снижение частоты сердечных сокращений в этих группах сопровождалось значимым увеличением вариабельности ритма. Растворы имидаклоприда меньших концентраций незначимо влияли на частоту сердечных сокращений и вариабельность сердечного ритма *D. rerio*.

Полученные результаты указывают на то, что регистрация показателей сердечной деятельности гидробиологических тест-объектов может применяться для быстрого определения токсичности растворов ксенобиотиков. Однако заметны различия в реакции исследованных животных на предъявляемые воздействия, обусловленные, вероятно, спецификой влияния имидаклоприда и глифосата на представителей разных таксонов. Кроме этого, сравнение полученных результатов с имеющимися литературными данными [4; 5] показывает, что использованный метод, основанный на неинвазивной регистрации частоты сердечных сокращений, чувствительнее подходов, оценивающих острую токсичность, но уступает длительным тестам на хроническую токсичность.

Финансирование: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 22-49-08012 (<https://rscf.ru/project/22-49-08012/>).

Литература

1. Actions of imidacloprid and a related nitromethylene on cholinergic receptors of an identified insect motor neurone / D. Bai, S. C. R. Lummis, W. Leicht, H. Breer, D. B. Sattelle // *Pesticide science*. 1991. V. 33. P. 197–204.
2. Glyphosate vs. glyphosate-based herbicides exposure: areview on their toxicity / C. Martins-Gomes, T. L. Silva, T. Andreani, A. M. Silva // *Journal of Xenobiotics*. 2022. V. 12. Iss. 1. P. 21–40.
3. Imaging photoplethysmography and videocapillaroscopy enable noninvasive study of zebrafish cardiovascular system functioning / A. S. Machikhin, A. B. Burlakov, M. V. Volkov, D. D. Khokhlov // *Journal of Biophotonics*. 2020. V. 13. e202000061.
4. Joint toxic effects of triazophos and imidacloprid on zebrafish (*Danio rerio*) / S. Wu, X. Li, X. Liu, G. Yang, X. An, Q. Wang, Y. Wang // *Environmental Pollution*. 2018. V. 235. P. 470–481.
5. Папченкова Г. А. Обобщенные результаты исследования влияния имидаклопридсодержащих инсектицидов на *Daphnia magna* // *Труды Института биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН*. 2018. № 84 (87). С. 68–84.

Effects of glyphosate and imidacloprid on the heart rate of *Danio rerio* and *Daphnia magna*

Korzhevina V. I.¹, Lukyanov T. F.¹, Machikhin A. S.³,
Guryleva A. V.³, Burlakov A. B.^{3,4}, Krylov V. V.^{2,3}

¹P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

²Papanin Institute for Biology of Inland Waters RAS,
Borok 109, Nekouzsky district, Yaroslavl region, 152742

³Scientific and Technological Center for Unique Instrumentation RAS,
Butlerova st. 15, Moscow, 117342

⁴Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory str., Moscow, 119991

E-mail: kryloff@ibiw.ru

Non-invasive recording by optical methods and subsequent assessment of changes in heart rate and heart rate variability was recently proposed for toxicology. This approach was tested in experiments with *Daphnia magna* and *Danio rerio* embryos exposed to solutions of glyphosate (20 mg/l, 2 mg/l, 0,2 mg/l, and 0,02 mg/l) and imidacloprid (30 mg/l, 3 mg/l, 0,3 mg/l, and 0,03 mg/l). The cardiac performance of these species can be used for short-term evaluation of toxicity in waters. There were noticeable differences in the responses of the studied species to the chemicals. The sensitivity of the method used is higher than that of approaches assessing acute toxicity but inferior to long-term chronic tests.

Keywords: zebrafish; daphnia; glyphosate; imidacloprid; heart rate; heart rate variability; toxicity

Funding: This study is supported by Russian Science Foundation (project 22–49–08012).

Учитель наших учителей: А. А. Соболев – основатель нижегородской гельминтологической школы

А. П. Ошмарин

Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского,
ул. Республиканская, 108, Ярославль, 150003

E-mail: apo50@mail.ru

Рассматривается история одной из ведущих научных гельминтологических школ СССР XX века – горьковской (нижегородской) школы профессора А. А. Соболева. Расцвет этой научной школы пришёлся на середину и конец XX века, хотя ученики учеников А. А. Соболева до сих пор работают во многих вузах и научных учреждениях страны, в том числе в ЯрГУ им. П. Г. Демидова, ЯГПУ им. К. Д. Ушинского, ИБВВ РАН.

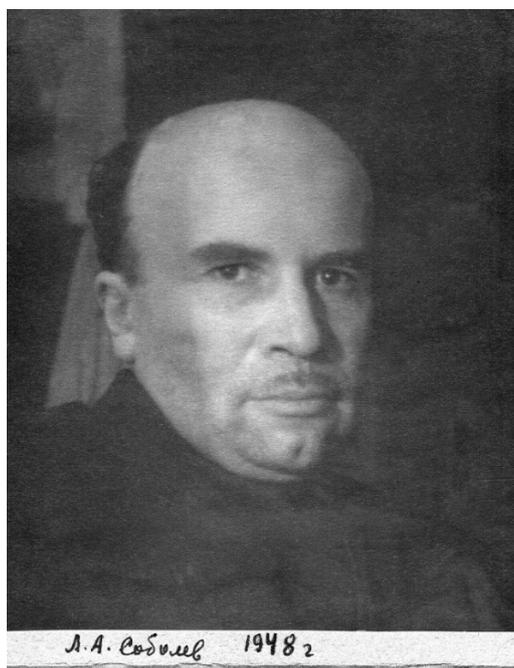
Ключевые слова: история гельминтологии; научная школа; А. А. Соболев

Основатель кафедры зоологии ЯрГУ им. П. Г. Демидова профессор П. Г. Ошмарин, 105-летие со дня рождения которого отмечается в этом году, был одним из учеников профессора А. А. Соболева, основателя крупнейшей ветви гельминтологической школы академика К. И. Скрябина. Расцвет этой научной школы пришёлся на середину и конец XX века, когда, несмотря на тяжелейшие испытания, которые выпали на долю нашей страны, у нас стремительными темпами развивалась наука. Среди десятков учеников Соболева академик, член-корреспондент РАН, доктора и кандидаты наук, которые, в свою очередь, стали учителями и наставниками множества видных ныне живущих биологов. Светлой памяти Андрея Андреевича Соболева посвящается эта статья.

А. А. Соболев родился 19 декабря 1904 г. в г. Житомире. В 16 лет он становится заведующим мастерской наглядных пособий в селе Починки Нижегородской губернии, а в 1930 г. сдает экстерном экзамены за курс Нижегородского госуниверситета и начинает работать в Сормовском педагогическом институте. В то же время один из учеников академика К. И. Скрябина профессор В. Д. Семенов советует ему попробовать силы в изучении гельминтов и обратиться за консультацией непосредственно к К. И. Скрябину. Учитывая хорошее знакомство Соболева с членистоногими, Скрябин посоветовал Андрею Андреевичу заняться изучением нематод – паразитов насекомых. В 1937 г. выходит в свет первая гельминтологическая работа А. А. Соболева, посвященная гельминтофауне насекомых.

Ещё раньше, в 1932 г. вокруг А. А. Соболева начинает формироваться небольшой коллектив, сначала на базе кафедры биологии Сормовского пединститута, а затем после его слияния с Горьковским педагогическим (ныне Мининский университет, г. Нижний Новгород) – на кафедре зоологии, которую он и возглавил. Естественно, коллектив этот состоял в основном из студентов, поэтому его руководитель выработал ряд методических принципов, которых строго придерживался.

Поскольку специфика педвуза такова, что студенты должны ориентироваться прежде всего на работу в школе, прививая им навыки научной работы, необходимо было учитывать, что в условиях школы разработка сложных экспериментальных тем практически неосуществима. Кроме того, А. А. Соболев старался придать научной работе студентов краеведческий характер, справедливо полагая, что это облегчит им в дальнейшем работу учителя. Основу научных тем студентов составляла работа в поле по изучению гельминтофауны животных, главным образом в пределах Горьковской области. Время работ в лабораториях выбиралось студентами произвольно, хотя и контролировалось руководителем, что развивало у студентов навыки планирования своей научной работы.



Высокий авторитет А. А. Соболева как квалифицированного лектора и хорошего организатора позволял ему руководить работой студентов консультативно, не подавляя их бурную инициативу. Он сумел создать на кафедре подлинно творческую атмосферу, формируя у студентов энтузиазм и преданность выбранному научному направлению. Безусловно, такой стиль руководства был воспринят и его многочисленными учениками, которые позже стали руководителями научных институтов, лабораторий и ведущих кафедрами многих вузов страны.

За время работы А. А. Соболева в Горьковском пединституте (1932–1954) под его руководством было проведено 16 гельминтологических экспедиций, из которых 13 были зарегистрированы Всесоюзным обществом гельминтологов как Союзные. Первые пять экспедиций работали на территории Горьковской области, а также в Мордовском заповеднике. Изучалась гельминтофауна диких млекопитающих, рыб, домашних и диких птиц. Участниками их были ученики А. А. Соболева первого поколения: Ф. Н. Морозов, А. А. Рыжова, А. А. Спасский, П. Г. Ошмарин, В. Е. Судариков, Л. С. Шалдыбин. В послевоенное время район экспедиционных исследований расширился. В работе начинает принимать участие вторая генерация горьковской школы: Н. М. Губанов, А. А. Шигин, А. М. Парухин, В. А. Леонов, Е. В. Белоус и др.

В 1952–1958 гг. А. А. Соболев работает заведующим кафедрой зоологии Горьковского госуниверситета (ныне Национальный исследовательский Нижегородский госуниверситет им. Н. И. Лобачевского). Здесь структура научной тематики несколько меняется. Безусловно, Андрей Андреевич учел, что в условиях университета главной задачей является подготовка высококвалифицированных научных кадров, и поэтому основной упор делается на экспериментально-гельминтологическую тематику, главным образом на изучение жизненных циклов гельминтов. Работы учеников А. А. Соболева третьего поколения – Р. А. Куприяновой, Т. А. Краснолобовой, Ю. В. Курочкина, М. Д. Сонины, В. И. Фрезе, В. А. Ройтмана и других – полностью соответствовали этой тенденции.

С переходом А. А. Соболева в 1959 г. в Дальневосточный госуниверситет во Владивостоке (ныне – Дальневосточный федеральный университет) открылись новые возможности для организации экспедиционной работы. Гельминтофауна огромных территорий Приморского и Хабаровского краёв, Сахалинской, Амурской и других областей Дальнего Востока была изучена мало. Практически неисследованными оставались гельминтофауны морских рыб и млекопитающих Японского, Охотского и Берингова морей. Такая ситуация определила главное направление научной работы кафедры – фаунистическое. Быстрому развертыванию исследовательской работы способствовало то, что во Владивостоке с 1948 г. на базе ДВГУ и Дальневосточного филиала Сибирского отделения АН СССР (ныне Дальневосточное отделение РАН) работала группа гельминтологов под общим руководством одного из учеников А. А. Соболева – П. Г. Ошмарина, – занимавшаяся обширными фаунистическими исследованиями в Приморье, изучением жизненных циклов гельминтов, вопросами ветеринарной гельминтологии. Таким образом, во Владивостоке образовался сильный коллектив исследователей, объединенный неформальными связями, вытекающими из единого научного мировоззрения, и просто дружбой. В Дальневосточном университете вырастает новое поколение учеников А. А. Соболева и П. Г. Ошмарина: Ю. Л. Мамаев, В. М. Алексеев, О. И. Белогулов, А. Цимбалюк, А. У. Пиголкин, П. Т. Романенко и другие.

Андрей Андреевич Соболев умер в 1966 г. во Владивостоке и похоронен на Морском кладбище недалеко от могилы В. К. Арсеньева и братской могилы моряков с крейсера «Варяг». После себя он оставил более 40 работ по различным вопросам биологии и гельминтологии. Но главным его научным наследием являются многочисленные ученики.

Тип научной школы А. А. Соболева следует отнести к «классическим», когда присутствуют тесные связи вузовской школы с одним или несколькими специализированными научными учреждениями, которые часто направляют тематику школ, шефствуют над практикой студентов, помогают вузу консультациями крупных специалистов, оказывают материальную поддержку, принимают на работу выпускников.

В истории научной школы А. А. Соболева можно выделить три периода.

1. Зарождение (1932 – середина 40-х годов). В этот период формируется основное направление школы – фаунистическое. Исследования проводит старшее поколение школы; первые ученики А. А. Соболева, окончив институт, приступают к самостоятельной работе.

2. Расцвет (40-е – середина 60-х годов). Самостоятельной научной работой занимается уже несколько поколений учеников Соболева, в том числе ученики его учеников. Тематика работ значительно расширяется. Появляются исследования по систематике и филогении гельминтов, гельминтогеографии,

морфологии, жизненным циклам гельминтов, эпизоотологии гельминтозов, то есть практически по всем основным проблемам этой области биологии. Многие исследователи занимают руководящие посты в вузах и научных учреждениях.

3. Переход в состояние «незримого колледжа» (позже середины 60-х годов). После смерти основателя школы А. А. Соболева большинство членов школы сохраняют научные связи, скрепленными многолетним сотрудничеством, а часто и просто дружескими отношениями.

Ученики учеников Андрея Андреевича Соболева работают в том числе и в г. Ярославле и Ярославской области: в ЯрГУ им. П. Г. Демидова, ЯГПУ им. К. Д. Ушинского, ИБВВ им. И. Д. Папанина РАН.

Мы помним и чтим память наших учителей.

Литература

1. Ошмарин А. П. Развитие экологических проблем гельминтологии научной школой К. И. Скрябина // Экология гельминтов. Ярославль: ЯрГУ, 1981. С. 47–58.

2. Ошмарин А. П. Условия формирования и тип научной школы К. И. Скрябина // Матер. научн. конф. Всес. об-ва гельминтологов. М., 1980. В. 32. С. 82–88.

Teacher of our teachers: A. A. Sobolev – the founder of the Nizhny Novgorod helminthological school

A. P. Oshmarin

K. D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University,
108 Republican str., Yaroslavl, 150003

E-mail: apo50@mail.ru

The history of one of the leading scientific helminthological schools of the USSR in the middle of the 20th century, the Gorky (Nizhny Novgorod) school of Professor A.A. Sobolev. The heyday of this scientific school came in the middle and the end of the 20th century, although the students of A.A. Sobolev still work in many universities and scientific institutions of the country, including the YarSU named after Demidov, YaGPU them. Ushinsky, IBVV RAS.

Keywords: history of helminthology; scientific school; A. A. Sobolev

Фоновая радиоактивность почв Ярославской области

В. Е. Середняков, В. С. Терентьев

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: serednyakov@mail.ru

В работе проанализировано содержание радионуклидов в пробах почв у 40 населенных пунктов Ярославской области и их удельная радиоактивность в ежегодных работах выпускников кафедры, начиная с 2010 года.

Ключевые слова: радионуклиды; радиация; радиоактивность; почва; радиохимический анализ; спектрометрический анализ; радиационная обстановка

Как известно, естественная радиоактивность почвы зависит в первую очередь от концентрации природных радионуклидов, которые она содержит, а они выходят из почвообразующей материнской породы [1]. Так, выше радиоактивность у магматических пород, а ниже – у осадочных. Однако есть и исключения: так, некоторые сланцы и фосфаты показывают относительно высокое содержание радионуклидов. Магматические породы, а именно сиалические породы (особенно гранитоиды), содержат относительно более высокую концентрацию радионуклидов, чем ультраосновные и основные породы [2].

Проблема антропогенного радиоактивного загрязнения биосферы является одной из основных экологических проблем современности. Известно, что в европейской части России это либо последствия испытаний ядерного оружия, либо аварий на предприятиях ядерного топливного цикла. При этом радиоактивные вещества не только активно накапливаются, но и мигрируют в биосфере [3; 4; 5; 6; 7]. Катастрофа на Чернобыльской АЭС в первые недели дала выброс цезия-137 до 2 млнКи, йода-131 – до 20 млнКи при незначительной доле других радионуклидов. Затем выбросы снизились, но не прекратились, и в течение последующих 10 лет составили до 45 млнКи. Территориально распределение радиоактивного загрязнения шло неравномерно, пятнами, наиболее сильно пострадали территории Украины, Беларуси, России, Польши, Германии, Италии, Швейцарии, Франции, Бельгии, Нидерландов, Великобритании, Греции, Израиля, Кувейта, Турции. В России наиболее сильно пострадали Брянская, Калужская, Тульская области, а также ряд районов Воронежской и Липецкой областей. Остаточными радионуклидами загрязнений был цезий-137 (79,3 % от суммарной радиоактивности среды); стронций-90 (19,8 %) и микровкрапления плутония-239 (0,9 %) [4].

Ярославская область во всех правительственных документах числится незагрязненной (осадки прибавили активности менее 0,1 Ки/кв.км). Последствия другой ядерной аварии на АЭС «Фукусима-дайти» были в 15 раз меньше, чем в Чернобыле. Были выделены в окружающую среду плутоний-238-240, кюрий-242. Испытания ядерного оружия привели к массовому радиоактивному загрязнению по всему миру. С 1945 года восемь стран взорвали 2047 ядерных устройств, из которых до 520 взрывов были произведены в атмосфере. При этом в окружающую среду выброшено около 50 млн кюри цезия-137, плутония-238-240, америция-241, кюрия-244 и стронция-90 [3; 6; 8]. За время действия Семипалатинского полигона в реки Иртыш и Ишим попало радионуклидов активностью на несколько миллионов кюри. При наземных и воздушных взрывах продукты распада через атмосферу перемещались на огромные расстояния и выпадали на поверхность северного полушария Земли в виде радиоактивных осадков. Сегодня плотность загрязнения верхних слоев почв северного полушария может составлять до 0,12 Ки/кв. км [6; 8].

Миграция антропогенных радионуклидов в почве зависит от их происхождения, химической формы, почвенных и экологических характеристик. Так, если радионуклиды конденсировались и оседали в виде тонкодисперсных частиц, это форма легко распространялась в воде и усваивалась растениями. Другая форма – «горячие частицы», топливные фрагменты размером в десятки и сотни микромеров, – мигрировала медленнее. Также установлено, что стронций-90 имеет большую скорость миграции, чем цезий-137. Присутствие органических кислот в почве связывает радионуклиды [9]. Также отмечено, что содержание цезия-137 под деревьями больше, чем в местах разрыва кроны. Это обусловлено начальным осаждением радионуклидов на кроны деревьев [10].

Исследования показывают, что долгосрочные последствия лесного пожара выражаются в изменении физико-химических форм цезия-137 в большей степени, чем простое перераспределение загрязняющего вещества в пределах почвенного столба [1]. Сорбционная способность зависит и от состава почв. Чем больше в почве органики или илестых частиц, тем прочнее она фиксирует радионуклиды. Этими

качествами обладают луговые почвы. Большое влияние на поглощение радионуклидов почвой оказывает рН почвы. При низких значениях рН среды отмечается менее прочная фиксация радионуклидов в почве. При рН 4 период половинного разрушения их составляет около года, тогда как в щелочной среде – более 10 лет. В этом отношении кислые почвы менее способны к сорбции, чем нейтральные. Во влажной почве подвижность стронция возрастает в десятки раз по сравнению с более сухими почвами. Поэтому повышенная подвижность стронция в вертикальном направлении в сравнении с другими элементами возрастает с повышением обводненности [11]. Стронций наиболее подвижен в почвах, обогащенных песчаной фракцией, и наименее подвижен в дерново-луговых почвах. Почвы, загрязненные радионуклидами, теряют способность производить сельскохозяйственные культуры хорошего качества и, таким образом, могут быть классифицированы как деградированные [12]. Радиоактивное загрязнение вводит новые элементы в экосистему, и, в отличие от переноса стабильных элементов, перенос загрязняющих веществ по трофическим цепям происходит в неравновесных условиях. Следовательно, старение влияет на снижение химической подвижности и биологической доступности большинства радиоактивных загрязнителей [13].

Объектами нашего исследования была почва, собранная на территории Ярославской области в течение 2010–2022 гг. выпускниками кафедры морфологии. Почвы брали в окрестностях 40 населенных пунктов [4; 14; 15; 16; 17]. Пробы почв отбирали в виде небольших монолитов по стандартной методике с поверхностного слоя. Их высушивали и укладывали в бумажные пакеты, на которых указывали вес проб до и после сушки и место отбора. Анализ проб производили в лаборатории ионизирующего излучения Управления Роспотребнадзора по Ярославской области. В лабораторных условиях грунт высушивали и растирали в фарфоровой ступке, перемешивали в чашке Петри и озонировали. Состав почв анализировали по стандартной методике выполнения измерений удельной активности естественных и техногенных радионуклидов в твердых сыпучих пробах с использованием установки гамма-спектрометра «Прогресс-ППД» в стационарном исполнении. Удельную активность радионуклидов в пробе определяли путем спектрометрического анализа с использованием компьютерной программы «Прогресс-2000».

Нами были получены следующие средние значения удельной радиоактивности тринадцати радионуклидов, обнаруженных в пробах почв Ярославской области: америций-141 – 13,0 Бк/кг; бериллий-7 – 7,0 Бк/кг; калий-40 – 316,0 Бк/кг; радий-226 – 12,0 Бк/кг; радон-222 – 17,6 Бк/кг; рутений-106 – 3,0 Бк/кг; стронций-134 – 0,7 Бк/кг; стронций-137 – 11,9 Бк/кг; торий-228 – 5,1 Бк/кг; торий-232 – 25,3 Бк/кг; уран-238 – 0,5 Бк/кг; церий-141 – 0,7 Бк/кг; церий-144 – 4,5 Бк/кг. Это свидетельствует о неравномерном содержании радионуклидов в почве. Обычно техногенные радионуклиды, такие как цезий-137, поступают в почву аэрозольным путем при выпадении осадков [18]. Можно предположить, что природные радионуклиды (калий-40, радий-226, торий-232, уран-238) поступали в верхние горизонты почв из материнской породы [19]. Причем во всех пробах почв присутствовали только четыре из обнаруженных радионуклидов: калий-40, радий-226, торий-232 и стронций-137, что свидетельствует об их равномерном распределении.

По районам Ярославской области определены следующие средние значения: в Даниловском районе по калию-40 средняя активность составила 490,7 Бк/кг, по радю-226 – 22,3 Бк/кг, по торю-232 была 32,4 Бк/кг, по цезию-137 была 22,3 Бк/кг; по Рыбинскому району средняя активность по калию-40 составила 358,6 Бк/кг, по радю-226 составила 26,9 Бк/кг, по торю-232 составила 3,1 Бк/кг и по цезию-137 составила 13,9 Бк/кг; в Некрасовском районе средняя удельная активность по калию-40 составила 340,0 Бк/кг, по радю-226 составила 24,7 Бк/кг, по торю-232 составила 11,1 Бк/кг, по цезию-137 составила 17,4 Бк/кг; в Ярославском районе средняя активность по калию-40 составила 447,0 Бк/кг, по радю-226 составила 21,9 Бк/кг, по торю-232 составила 32,6 Бк/кг и по цезию-137 составила 6,8 Бк/кг; в Угличском районе средняя активность по калию-40 составила 319,0 Бк/кг, по радю-226 составила 13,3 Бк/кг, по торю-232 составила 15,5 Бк/кг, по цезию-137 составила 3,5 Бк/кг; в Гаврилово-Ямском районе средняя активность по калию-40 составила 708,5 Бк/кг, по радю-226 составила 79,9 Бк/кг, по торю-232 составила 27,8 Бк/кг и по цезию-137 составила 5,7 Бк/кг.

Максимальное содержание постоянных радионуклидов в почвах следующее: калия-40 – окрестности д. Панино Гаврилово-Ямского района (708,5 Бк/кг), радия-226 – окрестности с. Аббакумцево Некрасовского района (79,9 Бк/кг), тория-232 – около ж/д станции Путятино Даниловского района (33,8 Бк/кг), цезия-137 – рядом с дер. Семеново Ярославского района (28,1 Бк/кг). Минимальное значение калия-40 было отмечено в почвах с. Богдановка в Угличском районе (245,9 Бк/кг). Минимальное значение по радю-226 было в дер. Панюшино Угличского района (0,1 Бк/кг). Минимальное значение постоянных радионуклидов в почвах следующее: тория-232 было зафиксировано около деревни Чен-

цово Некрасовского района (6,1 Бк/кг). Минимальное значение цезия-137 было зафиксировано рядом с деревней Литвинково в Угличском районе (0,7 Бк/кг). В среднем в Рыбинском районе на территориях правого берега Волги цезия-137 содержалось 6,8 Бк/кг, что почти в 2 раза меньше, чем на территориях левого берега, там цезия-137 было 12,9 Бк/кг. Известно, что во влажной почве подвижность стронция в вертикальном направлении возрастает в десятки раз по сравнению с более сухими почвами. Он наиболее подвижен в почвах, обогащенных песчаной фракцией [11]. В нашем случае это левый берег.

Проанализировав полученные данные, можно считать, что во всех пробах почв калий-40 обладал наибольшей активностью. Максимальное значение калия-40 было отмечено в Гаврилов-Ямском районе, оно составило 708,50 Бк/кг рядом с деревней Панино, а минимальное значение было найдено в селе Богдановка в Угличском районе 245,90 Бк/кг. Таким образом, основным дозообразующим радионуклидом в исследуемых пробах являлся калий-40, и, вероятнее всего, такая высокая концентрация данного изотопа связана с материнской породой нашего региона, кислотностью почв нашей местности, а также так как у большинства почв нашей территории механический состав средне- и тяжелосуглинистый, то большая концентрация калия закономерна, так как такой вид почвы хорошо удерживает калий.

Известно, что содержание радия-226 в почвах очень сильно зависит от двух моментов: от кислотности почв, а в Ярославской области преобладают кислые почвы, а также от количества такого изотопа, как уран-238 (радий – продукт данного распада). По этим причинам следовало ожидать увеличения количества данного радионуклида в почвах тяжелого состава, в Гаврилов-Ямском районе радия-226 – 79,9 Бк/кг, в то время как в почвах легкого состава, то есть в Угличских, средняя концентрация данного изотопа минимальна и составила 13,3 Бк/кг. Во всех остальных обследуемых почвах Ярославской области активность радия-226 была в диапазоне от 21,9 Бк/кг в Ярославском районе до 26,9 Бк/кг в Рыбинском районе Ярославской области, что является нормой для почв с суглинистым механическим составом [15].

По торию-232 максимальная концентрация составила 32,4 Бк/кг в Даниловском районе, а минимальное значение было зафиксировано в почвах Рыбинского района – 3,1 Бк/кг, диапазоном для данного изотопа в СССР считалась концентрация от 0,24 до 400 Бк/кг, а такая большая вариация связана с тем, что очень часто данный радионуклид может соединяться с полуторными оксидами в прочные связи, задерживаться в почве и впадать при различных реакциях в осадок, но в кислых почвах данный процесс может нарушаться [10].

Техногенный цезий-137 обладает наименьшей активностью в почве, да и поступает в почву аэрозольным путём, при выпадении осадков, из этого следует, что загрязнение данным изотопом может иметь вид пятен, поэтому, возможно, анализируемые пробы почв данной территории были взяты с участков, не затронутых загрязнением, и, наоборот, высокие концентрации в каких-либо пробах могут говорить не только об общей загрязненности территории данного ландшафта, но и просто о том, что данные пробы могли быть взяты с точек, где выпали осадки, в которых присутствовал данный изотоп.

Максимальная активность цезия-137 составила 27,3 Бк/кг рядом с деревней Ченцово Некрасовского района, а минимальное значение было зафиксировано рядом с деревней Литвинково в Угличском районе и составило 0,7 Бк/кг. После анализа средних значений концентраций данного радионуклида по районам можно расположить районы по степени убывания данного изотопа в них: больше всего концентрация цезия-137 оказалась в Даниловском районе, она составила 22,3 Бк/кг, также большое количество по средним показателям оказалось в Некрасовском районе (17,4 Бк/кг). Возможно, это связано с тем, что во времена СССР там под землей взорвали ядерный заряд, рядом с поселком Кинешма под названием Глобус-1, а так как в этих районах участки почвы тяжелосуглинистые, они аккумулируют радионуклиды в верхнем почвенном слое. На третьем месте по средним значениям оказался Рыбинский район Ярославской области, активность цезия-137 составила 13,9 Бк/кг, что можно объяснить выпадением радиоактивных осадков из Чернобыля или из полигона Новая Земля. Дальнейшие концентрации цезия-137 не очень велики, что можно объяснить большими расстояниями от источников и пятнистым характером загрязнений: в Ярославском районе в среднем зафиксировано 6,8 Бк/кг, в Гаврилов-Ямском районе – 5,7 Бк/кг, в Угличском районе – 3,5 Бк/кг, вдобавок именно в Угличском районе почвы по механическому составу относятся к песчаным, которые не препятствуют переходу изотопа в растения [15].

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод о том, что во всех пробах почв наибольшей удельной активностью обладал калий-40, примерно в 16 раз меньше было радия-226, в 19 раз меньше тория-232, а меньше всего было цезия-137. Таким образом, основным дозообразующим радионуклидом в почвах Ярославской области был калий-40, вероятнее всего, это связано с материнской породой

нашего региона, кислотностью почв нашей местности, а также с их средне- и тяжелосуглинистым механическим составом, так как такой вид почвы хорошо удерживает калий в почве.

Литература

1. Dowdall M., Bondar Y., Skipperud L. Investigation of the vertical distribution and speciation of ^{137}Cs in soil profiles at burnt and unburnt forest sites in the Belarusian Exclusion Zone // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017. № 176. P. 60–69.
2. Kapanadze K., Magalashvili A., Imnadze P. Distribution of natural radionuclides in the soils and assessment of radiation hazards in the Khrami Late Variscan crystal massif (Georgia) // *Heliyon*. 2019. Т. 5. № 3. P. e01377.
3. Алексахин Р. М., Булдаков Л. А., Линге И. И. Крупные радиационные аварии: последствия и защитные меры. М.: ИздАт, 2001. 751 с.
4. Онохов О. Н. Содержание радионуклидов в грибах и почвах европейской части России: ВКР. Ярославль: ЯрГУ, 2021. 60 с.
5. Петровский Б. В. Краткая Медицинская Энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1989. Т. 1.
6. Пивоваров Ю. П., Михалев В. П. Радиационная экология: учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. М.: Академия, 2004. 240 с.
7. Guillen J., Baeza A. Radioactivity in mushrooms: A health hazard / *Food Chem.* 014; 154: 14–25. doi:10.1016/j.foodchem.2013.12.083.
8. Куликов Н. В., Молчанова И. В., Короваева И. Е. Радиоэкология почвенно-растительного покрова. Свердловск: УрОАН СССР, 1990. 172 с.
9. Binding, fractionation, and distribution of Cs, Co, and Sr in a US coastal soil under saturated and field capacity moisture regimes / L. S. Lawson, J. Q. McComb, R. Dong, F. X. Han, C. Roger, Z. Arslan et al. // *Journal of Soils and Sediments*. 2016. V. 16. P. 497–508.
10. Tacada M., Yamada T., Takahara T. Spatial variation in the Cs inventory in soils in a mixed deciduous forest in Fukushima // *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. № 169. P. 35–41.
11. Алиев Р. А., Калмыков С. Н. Радиоактивность: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 304 с.
12. Iurian A-R., Phaneuf M. O., Mabit L. Mobility and bioavailability of radionuclides in soils // *Radionuclides in the Environment: Influence of Chemical Speciation and Plant Uptake on Radionuclide Migration*. Cham: Springer International Publishing, 2015. P. 37–59.
13. de Groot G., van der Sloot H. Determination of leaching characteristics of waste materials leading to environmental product certification // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes*. Vol. 2. West Conshohocken: ASTM International, 1992. P. 149–170.
14. Большакова А. Э. Содержание радионуклидов в грибах и почвах Ярославской области: ВКР. Ярославль: ЯрГУ, 2017. 80 с.
15. Граменицкий О. П. Содержание радионуклидов в грибах и почвах Ярославской области: ВКР. Ярославль: ЯрГУ, 2019. 64 с.
16. Кудревский Д. Г. Содержание радионуклидов в почве и грибах России: ВКР. Ярославль: ЯрГУ, 2015. 95 с.
17. Терентьев В. С. Содержание радионуклидов в грибах и почвах Ярославской области: ВКР. Ярославль: ЯрГУ, 2022. 61 с.
18. Савенко В. С. Радиоэкология: учеб. пособие для студ. вузов. Минск: Дизайн ПРО, 1997. 208 с.
19. Радиация / О. И. Василенко, Б. С. Ишханов, И. М. Капитонов, Ж. М. Селиверстова, А. В. Шумаков. М.: МГУ, 1996.

Background radioactivity of the soils of the Yaroslavl region

V. E. Serednyakov, V. S. Terentyev

P.G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: serednyakov@mail.ru

The paper analyzes the content of radionuclides in soil samples from more than 40 settlements of the Yaroslavl region and their specific radioactivity in the works of graduates of the department since 2010.

Keywords: radionuclides; radiation; radioactivity; soil; radiochemical analysis; spectrometric analysis; radiation situation

Влияние гипوماгнитных условий и повышения температуры воды на продукционные и морфометрические показатели *Daphnia magna* Straus

А. А. Сизова^{1,2}, Д. А. Сизов¹, В. В. Крылов^{1,2}

¹Институт биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН,
п. Борок, 109, Некоузский р-н, Ярославская обл., 152742

²Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН,
ул. Бутлерова, 15, Москва, 117342

E-mail: batrakova_a@mail.ru

Изучено совместное и раздельное влияние различной температуры воды (22°C и 27°C) и гипوماгнитных условий на пресноводных ракообразных *Daphnia magna* Straus. Дафнии-производители, развивавшиеся в среде с пониженной индукцией магнитного поля, имели увеличенную по сравнению с контролем длину тела, ширину карапакса и длину хвостовой иглы. Повышение температуры привело к уменьшению размеров молоди и количества особей в первом выводке, ускорению появления первого выводка, уменьшению периода между выводками и, как следствие, большему числу выводков за 30 дней. Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменения в окружающей среде, которые могут возникнуть вследствие глобальных климатических и геофизических процессов, существенно влияют на представителей пресноводных экосистем.

Ключевые слова: *Daphnia magna*; гипوماгнитные условия; геомагнитное поле; температура; глобальные климатические изменения

В последние годы проявления глобальных климатических изменений становятся заметнее. Общие последствия таких трансформаций для пресноводных экосистем, вероятно, приведут к повышению температуры и солености воды, снижению уровня растворенного кислорода [1]. Глобальное потепление – долгосрочное повышение средней температуры климатической системы Земли, происходящее с конца XIX века [2]. Считается, что его основной причиной является человеческая деятельность, связанная с выбросом парниковых газов и мелкодисперсных частиц углерода (сажи) [3].

Существует вероятность того, что глобальные климатические изменения совпадут с процессом инверсии магнитных полюсов Земли. Палеомагнитные данные указывают на то, что инверсии происходили стохастически в разные промежутки времени. Последний раз это событие произошло, предположительно, 780 тысяч лет назад [4]. Регистрируемое в последние годы ускорение движения полюсов и движение их по коридорам инверсии может быть свидетельством того, что мы наблюдаем начальную стадию инверсии магнитных полюсов Земли. В геологической истории эти события сопровождалось снижением напряженности магнитного поля Земли [5]. Изменения температуры и магнитных условий по отдельности могут сказаться на жизнедеятельности и размножении гидробионтов [6; 7]. Однако нам не удалось найти работ о комбинированном воздействии гипوماгнитных условий и повышения температуры на водные организмы. Вероятное совпадение глобальных изменений климата со сменой геомагнитных полюсов делает этот вопрос актуальным.

Одним из наиболее удобных гидробиологических объектов является пресноводный рачок *D. magna*. Представители данного вида быстро размножаются, неприхотливы при культивировании и хорошо изучены. Помимо этого, *D. magna* – важное звено трофической цепи в природе и аквакультуре [8].

Цель работы – изучить совместное и раздельное влияние увеличения температуры гипوماгнитных условий на морфометрические и продукционные показатели *D. magna*.

Эксперименты проводили в жесткой аэрированной воде. В опытах использовали немодифицированное геомагнитное поле (51,7 мкТл) и гипوماгнитные условия (0±200 нТл), моделирующие изменения в процессе инверсии магнитных полюсов Земли. Чтобы выяснить влияние повышения температуры водной среды, мы выбрали 2 температурных режима: контроль (22°C) и повышенная температура, моделирующая возможные глобальные изменения климата (27°C).

Из синхронизированной культуры *D. magna* случайным образом отбирали новорожденных особей не старше 24 часов. Рачков помещали в емкости с водой по одной особи в каждую и разделяли на 4 группы: 22°C геомагнитное поле, 22°C гипوماгнитные условия, 27°C геомагнитное поле, 27°C гипوماгнитные условия. В каждой группе было по 22 емкости с рачками.

Экспозиция продолжалась в течение 30 дней. Экспериментальных животных кормили ежедневно. Регистрировали следующие характеристики: день появления первого потомства, количество потомства

у каждой самки в каждом выводке, смертность родительских особей, период между выводками и количество производимого потомства в 1 выводке.

Длину тела новорожденных из первого выводка (от головы до основания хвостовой иглы) измеряли после появления выводка перед первой линькой. Длина тела, высота панциря и длина хвостовой иглы также были измерены у родительских дафний в последний день эксперимента. Ракообразных измеряли с помощью микроскопа МС-2, оснащенного камерой DCM 500, с использованием программного обеспечения Image-Pro 3.0.

Данные были проверены на нормальность (тест Колмогорова–Смирнова). Двухфакторный дисперсионный анализ был проведен для проверки влияния магнитных и температурных условий на морфометрические и продукционные характеристики дафний. Для определения значимости различий между исследуемыми группами в зависимости от распределения данных были использованы критерий Тьюки или критерий Краскела-Уоллеса.

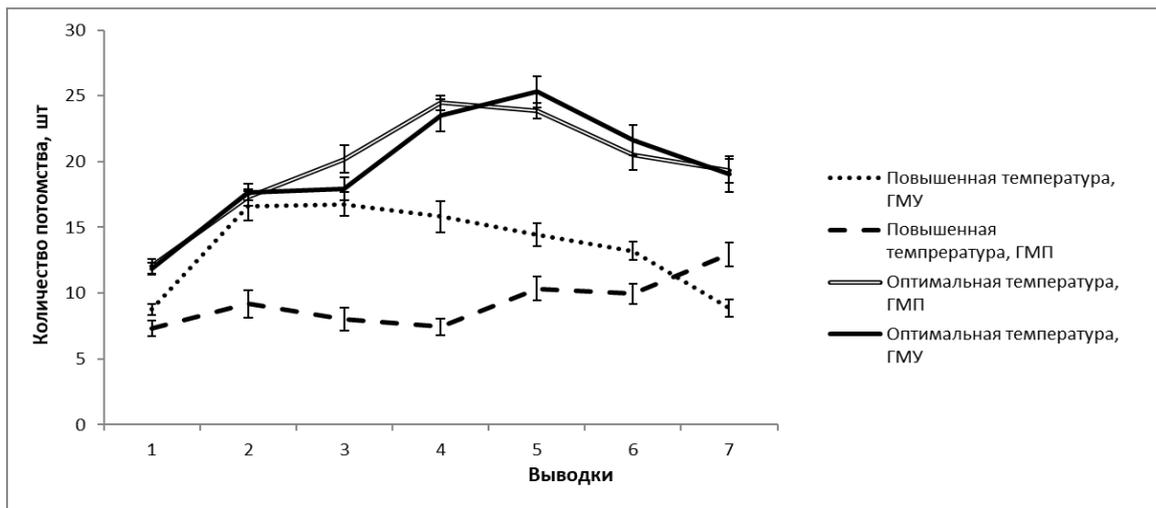


Рисунок 1. Среднее количество молоди в выводках при разных температурных и магнитных условиях в эксперименте (планки погрешностей соответствуют стандартной ошибке).

Смертность дафний до окончания эксперимента составила менее 2,5 % во всех группах рачков. Этот показатель не превышал предел случайного варьирования для контрольных условий при проведении токсикологических исследований [9].

Динамика изменения количества потомков в выводках представлена на рис. 1.

Заметно, что при повышенной температуре количество производимого потомства было меньше, чем при оптимальном температурном режиме. Однако на рис. 2 видно, что за счёт сокращения периода между выводками при повышенной температуре дафнии за 30 дней эксперимента произвели больше выводков, чем при температуре 22°C (11 и 8 выводков соответственно).

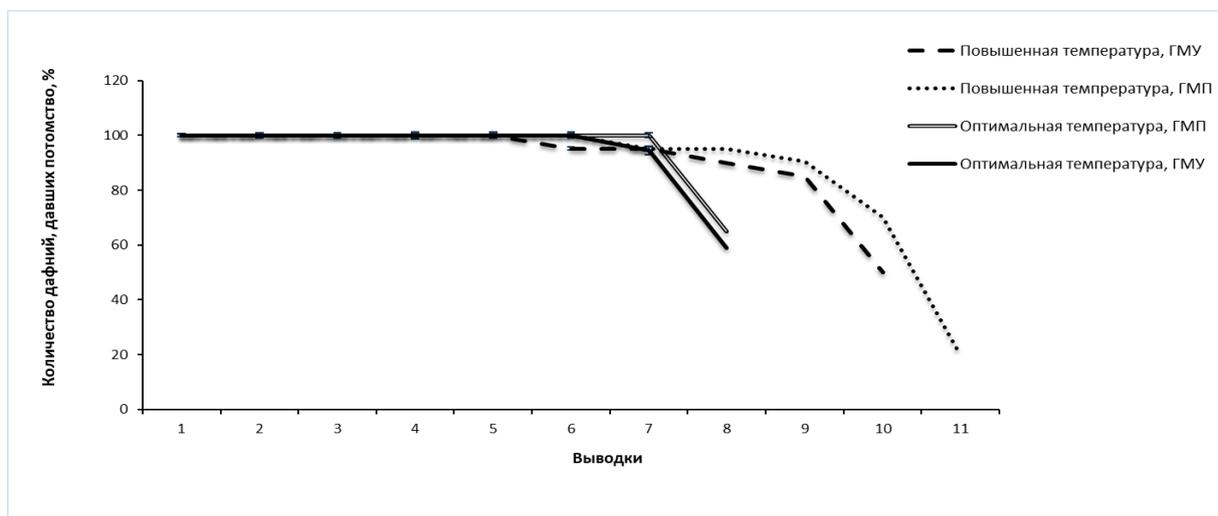


Рисунок 2. Количество рачков и число произведенных выводков в исследованных группах.

Дисперсионный анализ показал влияние температурных условий на размеры молоди ($F[1,84]=7,15$, $p<0,001$, $\eta^2=0,078$) и количество особей в первом выводке ($F[1,84]=57,535$ $p<0,001$, $\eta^2=0,406$). Эти эффекты были связаны с уменьшением размеров молоди и количества особей в первом выводке у содержащихся в условиях повышенной температуры дафний в сравнении с самками, экспонированными в контрольных условиях. Фактор магнитных условий не оказывал влияние на эти показатели.

При температуре 22°C первый выводок появился значительно позже, а период между выводками был значительно больше (рис. 3) в сравнении с группами, развивавшимися при 27°C.

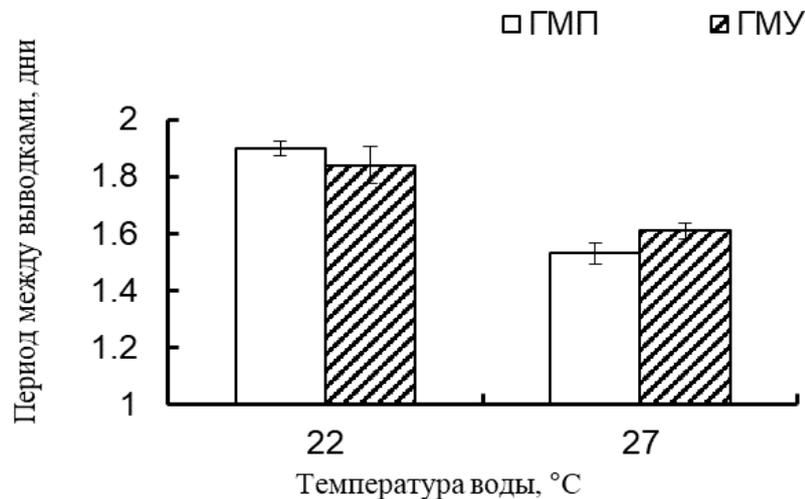


Рисунок 3. Период между выводками при разных температурных и магнитных условиях в эксперименте (планки погрешностей соответствуют стандартной ошибке).

Дисперсионный анализ выявил значимое влияние магнитных и температурных условий на длину тела самок на момент окончания эксперимента ($F[1,83]=27,303$ $p<0,001$, $\eta^2=0,248$, $F[1,83]=41,962$, $p<0,001$, $\eta^2=0,336$ соответственно). Эти эффекты были обусловлены увеличением размерных показателей дафний-производителей в гипомагнитных условиях и уменьшением при повышенной температуре. В меньшей степени на размеры самок влияло взаимодействие факторов магнитных условий и температуры ($F[1,83]=32,033$, $p<0,001$, $\eta^2=0,278$). Данный эффект был вызван тем, что средние значения этого показателя у дафний, содержащихся в геомагнитном поле при повышенной температуре, были существенно и значительно ниже, чем у самок, экспонированных в гипомагнитных условиях при той же температуре.

В случае с длиной хвостовой иглы также было выявлено влияние обоих факторов по отдельности и их взаимодействия ($F[1,76]=62,289$ $p<0,001$, $\eta^2=0,45$ для температуры, $F[1,76]=12,796$, $p<0,001$, $\eta^2=0,144$ для магнитных условий и $F[1,76]=9,2519$ $p<0,001$, $\eta^2=0,109$ соответственно).

При температуре 27°C хвостовая игла была короче, чем при 22°C независимо от магнитных условий. В то же время в гипомагнитных условиях хвостовая игла была длиннее, чем в геомагнитном поле при любой температуре. Эффект взаимодействия факторов был обусловлен тем, что у дафний, содержащихся в ГМП при повышенной температуре, хвостовая игла была существенно и значительно короче, чем у самок, экспонированных в гипомагнитных условиях при той же температуре.

Исследованные факторы значимо влияли на продукционные и морфометрические показатели *D. magna*. Культивируемым в лаборатории рачкам привычна температура 22°C. Повышение температуры сказалось на метаболизме, репродуктивные процессы дафний ускорились. Гипомагнитные условия выступали в роли дополнительного стрессового фактора, влияющего на оцениваемые показатели.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изменения в окружающей среде, которые могут возникнуть вследствие глобальных климатических и геофизических процессов и смоделированные в данном эксперименте, существенно влияют на пресноводных ракообразных *D. magna*.

Финансирование: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-24-20053, <https://rscf.ru/project/22-24-20053/>

Литература

1. Dutkiewicz S., Scott J. R., Follows M. J. Winners and losers: ecological and biogeochemical changes in a warming ocean // *Glob. Biogeochem. Cycles*. 2013. Doi: <https://doi.org/10.1002/gbc.20042> V. 27. P. 463–477.
2. Michael E. Mann. Global warming. *Encyclopedia Britannica*. URL: <https://www.britannica.com/science/global-warming> (дата обращения: 31.05.2023).
3. Организация Объединённых Наций. Изменение климата. Официальный сайт ООН.
4. Cande S. C., Kent D. V. Revised calibration of the geomagnetic polarity timescale for the Late Cretaceous and Cenozoic // *J. Geophys. Res.* 1995. V. 100. P. 6093–6095.
5. Valet J.-P.; Fournier A. Deciphering records of geomagnetic reversals // *Rev. Geophys.* 2016. V. 54. P. 410–446.
6. Effects of hypomagnetic conditions and reversed geomagnetic field on calcium-dependent proteases of invertebrates and fish / N. P. Kantserova, V. V. Krylov, L. A. Lysenko et al. // *Izv. Atmos. Ocean. Phys.* 2017. V. 7. P. 719–723.
7. Krylov V. V., Bolotovskaya I. V., Osipova E. A. The response of European *Daphnia magna* Straus and Australian *Daphnia carinata* King to changes in geomagnetic field // *Electromagn. Biol. Med.* 2013. V. 32. P. 30–39.
8. Peters P. H., De Bernardi R. *Daphnia* // *Mem. Ist. Ital. Idrobiol.* 1987. V. 45. P. 502.
9. Методика измерений количества дафний (*Daphnia magna* Straus) для определения токсичности питьевых, пресных природных и сточных вод, водных вытяжек из грунтов, почв, осадков сточных вод, отходов производства и потребления методом прямого счета ПНД Ф Т 14.1:2:3:4.12-06 / Т 16.1:2:3:3.9-06. М.: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2014. 39 с.

Effects of hypomagnetic field and increased water temperature on the production and morphometric parameters in *Daphnia magna* Straus

A. A. Sizova^{1,2}, D. A. Sizov¹, V. V. Krylov^{1,2}

¹Papanin Institute for Biology of Inland Waters RAS,
Borok 109, Nekouzsky district, Yaroslavl region, 152742

²Scientific and Technological Center for Unique Instrumentation RAS,
Butlerova st. 15, Moscow, 117342

E-mail: batrakova_a@mail.ru

The combined and separate influence of increased water temperature and hypomagnetic field on freshwater crustaceans *Daphnia magna* Straus were studied. Crustaceans developed under a hypomagnetic field had increased body length, the width of the carapace, and the length of the caudal spine compared to the control. Increased water temperature led to a decrease in the size of newborns, a decrease in the number of newborns in the first brood, an accelerated release of the first brood, a decrease in the period between broods, and an increased number of broods within 30 days. The results suggest that environmental changes due to global climatic and geophysical processes significantly affect representatives of freshwater ecosystems.

Keywords: *Daphnia magna*; hypomagnetic conditions; geomagnetic field; temperature; global climatic changes

Funding: This study was funded by the Russian Science Foundation (Grant № 22-24-20053), <https://rscf.ru/project/22-24-20053/>

Особенности псаммона малых рек в период осушения и промерзания грунта

Е. М. Фомичева

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: fomalyona@bk.ru

Фауна псаммона представляет особый интерес для изучения, так как представители гидро- и амфибионтов, ее населяющие, обладают рядом морфофункциональных особенностей, позволяющих им выживать в условиях периодического осушения и промерзания грунта. Прибрежная зона выше уреза воды не имеет постоянных и четких границ, претерпевает ежегодные сукцессионные изменения и является скорее зоной выживания, чем развития. В работе обсуждаются видовой состав, встречаемость, численность и функциональные возможности гидро- и амфибионтов, обнаруженных в пробах грунта псаммона в разные гидрологические сезоны на малых реках Ярославской области. Показано доминирование в псаммоне олигохет по видовому составу, вне зависимости от сезона года. По показателю встречаемости и численности групп к доминирующим, как правило, также относятся олигохеты, однако в некоторые сезоны значительную роль играют низшие ракообразные и личинки поденок.

Ключевые слова: псаммон; выживаемость; гидробионты; олигохеты; биологический покой

Изучение фауны псаммона позволяет выявить виды и формы организмов, способных к длительному перенесению условий пересыхания и частичного промерзания грунта. Возможность сохранять жизнеспособность в таких условиях обусловлена морфофункциональными, физиологическими и биохимическими особенностями гидро- и амфибионтов [8; 9]. В зависимости от этих особенностей представители псаммона выживают в зоне выше уреза воды на разных стадиях онтогенетического развития в состоянии биологического покоя, что определяет эту зону как своеобразный рефугиум водного объекта [7].

Для оценки видового состава псаммона сбор проб грунта проводился по урезу и выше уреза воды на реках Которосль, Великая и Улейма Ярославской области в 2016–2019 гг. в разные сезоны года, что позволило оценить структурные особенности псаммона. Отбор проб грунта на разных водотоках позволяет определить группы организмов, способных выживать при обсыхании и промерзании грунта вне зависимости от приуроченности к водоему.

Отбор проб проводился по урезу воды, в 0,5 м и в 1 м выше уреза. Пробы отбирались методом вырезания грунта с площадки 0,01 м² на глубину 0,1 м. Часть проб псаммона разбирали сразу после их транспортировки в лабораторию, а часть оставляли на период «дозревания» для выявления латентных форм организмов. Для этого грунт помещали в стеклянные эксикаторы, заливали водой и оставляли на 30 суток при температуре воздуха +20–22°C и дополнительном 8-часовом искусственном освещении. Для оценки встречаемости (постоянства) видов (P) в псаммоне использовалась формула: $P = (n/N) \times 100\%$, где n – число выборок, содержащих изучаемый таксон, N – общее число взятых выборок. Если значение показателя встречаемости имеет значение более 50 %, то его принято считать постоянно встречающимся, второстепенным – если значение P будет равным 25–50 %, а при значениях встречаемости менее 25 % – случайным [5]. Численность организмов пересчитывали на квадратный метр, выражали в экземплярах.

В пробах грунта, отобранных на р. Которосль в период гидрологической весны по урезу воды, наиболее широко представлены олигохеты, нематоды и остракоды (рис. 1). Обнаружены представители олигохет (*Lumbriculus variegatus* Müller, 1773, *Limnodrilus hoffmeisteri* Claparède, 1862, *Tubifex tubifex* Müller, 1773, *Bothrioneurum veidovscianum* Stolc, 1888), нематод (*Dorylaimus crassus* de Man, 1844, *Laimydorus* sp., Mermitidae gen.sp.), остракод (*Ilyocypris decipiens* Masi, 1905, *Isocypris arnoldi* Dubowsky, 1927, *Candona* sp.), личинки поденок (*Centropilum luteolum* (O. F. Müller, 1776), *Caenis marcura* Stephens, 1835), мокрецов (*Palpomyia rufipes* (Meigen, 1818), *Bezzia* sp.) и хирономид (*Cladotanytarsus gr. mancus* Walker, 1856).

По частоте встречаемости группы распределены следующим образом: олигохеты (100 %), личинки поденок (80 %), нематоды и низшие ракообразные (60 %), личинки хирономид и мокрецов (60 %). Средняя численность олигохет составляла 800 экз./м², нематод – 180 экз./м², ракообразных – 940 экз./м², личинок поденок – до 1500 экз./м², мокрецов – 140 экз./м², численность хирономид была минимальна – 20 экз./м². Высокая встречаемость и численность личинок поденок в этот период по урезу воды связана с особенностями их биологии и способностью к миграции по мере снижения уровня воды в реке [1; 6].

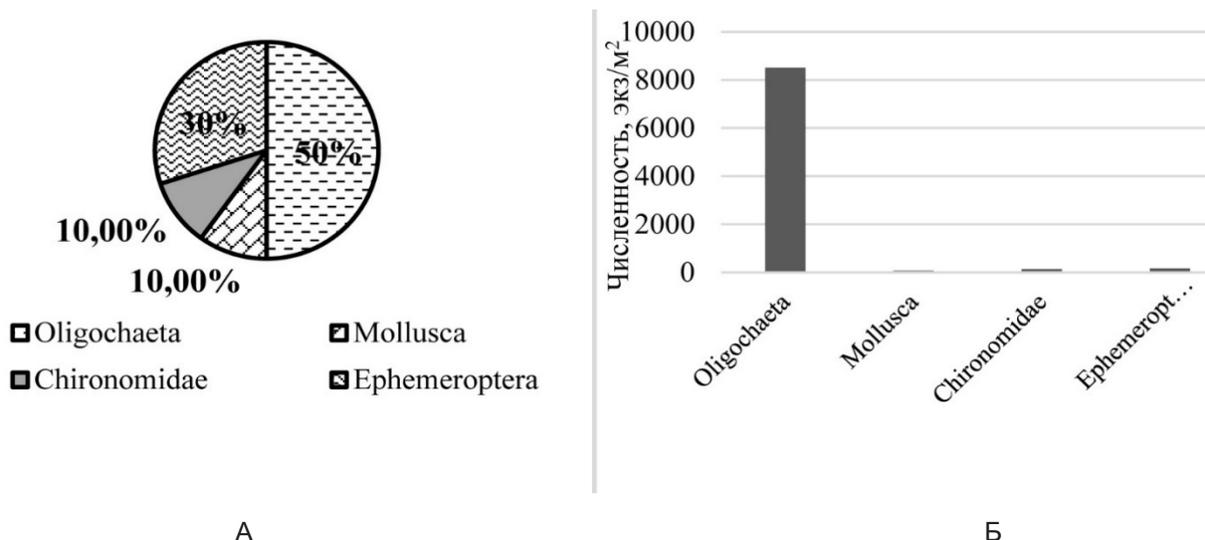


Рисунок 1. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность особей (Б) псаммона рипали р. Которосли в период гидрологической весны на момент отбора проб (по урезу воды).

В зоне выше уреза воды (0,5 м) также обнаружены олигохеты семейств Tubificidae и Enchytraeidae (*L. hoffmeisteri*, *T. tubifex*, *Enchytraeus albidus* (Henle, 1837)), нематоды (*Laimydorus* sp.), остракоды (*I. decipiens*, *I. arnoldi*, *Candona crispata* Klie, 1926), моллюски сем. Pisidiidae, личинки поденок (*C. luteolum*, *C. marcura*). Распределение между таксономическими группами показывает преобладание олигохет и остракод (рис. 2).

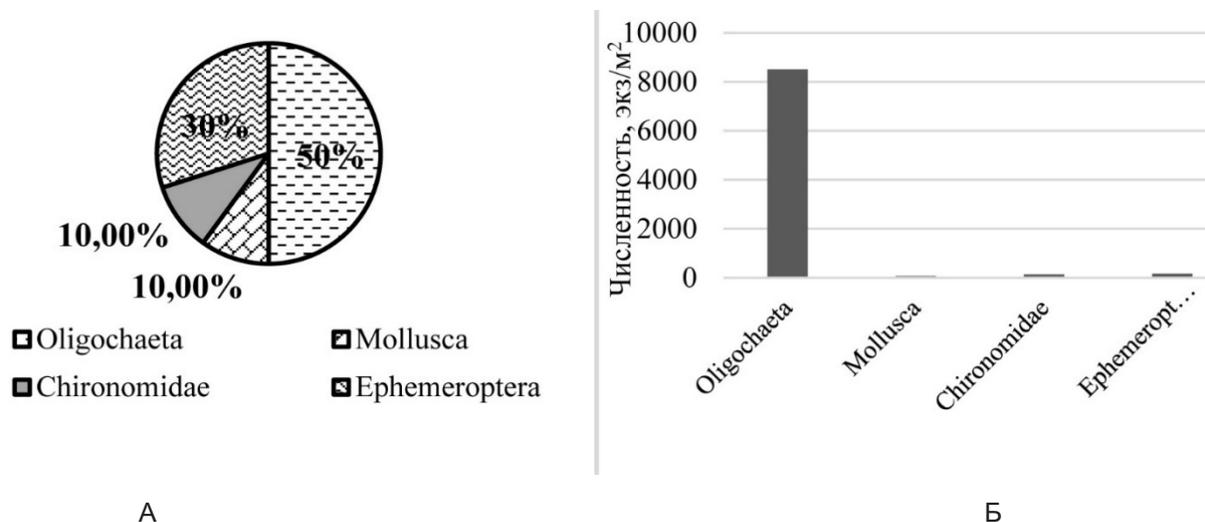


Рисунок 2. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность особей (Б) псаммона рипали р. Которосли в период гидрологической весны (0,5 м выше уреза воды) на момент отбора проб.

Наиболее часто в пробах отмечены олигохеты (показатель встречаемости – 80 %) и личинки поденок (60 %). Низшие ракообразные (40 %), нематоды (20 %) и моллюски (20 %) встречались в пробах гораздо реже. Средняя численность олигохет составляла 260 экз./м², нематод – 40 экз./м², моллюсков – 60 экз./м², ракообразных – 160 экз./м², личинок поденок – до 900 экз./м².

В пробах грунта, отобранных на р. Которосль в период гидрологического лета в 1 м выше уреза воды, после периода «дозревания» были отмечены олигохеты семейств Tubificidae и Lumbriculidae (*Aulodrilus pluriset* (Piquet, 1906), *Limnodrilus claparedeanus* Ratzel, 1868, *L. hoffmeisteri*, *T. tubifex*, *L. variegatus*), моллюски р. *Euglesa*, личинки поденок (*C. luteolum*, *Caenis macrura* Stephens, 1835, *Baetopuss.str.*), личинки хирономид (*Tanytarsus usmaensis* Pagast, 1931). В летних пробах отмечено доминирование по видовому

представительству олигохет, составивших практически 50 % из всех обнаруженных организмов (рис. 3). Олигохеты и личинки поденок в этот период являлись постоянно встречаемыми группами (P=100 %), в то время как моллюски и личинки хирономид (33 %) – второстепенными. После периода дозревания средняя численность олигохет достигала наивысших значений и составляла до 8500 экз./м², в то время как численность личинок поденок, хирономид и моллюсков была минимальной (166 экз./м², 133 экз./м² и 67 экз./м² соответственно). Высокая численность олигохет в пробах после дозревания связана как с развитием их латентных коконов, так и с возможностью бесполого размножения путем паратомии или архитомии [2; 3; 4].

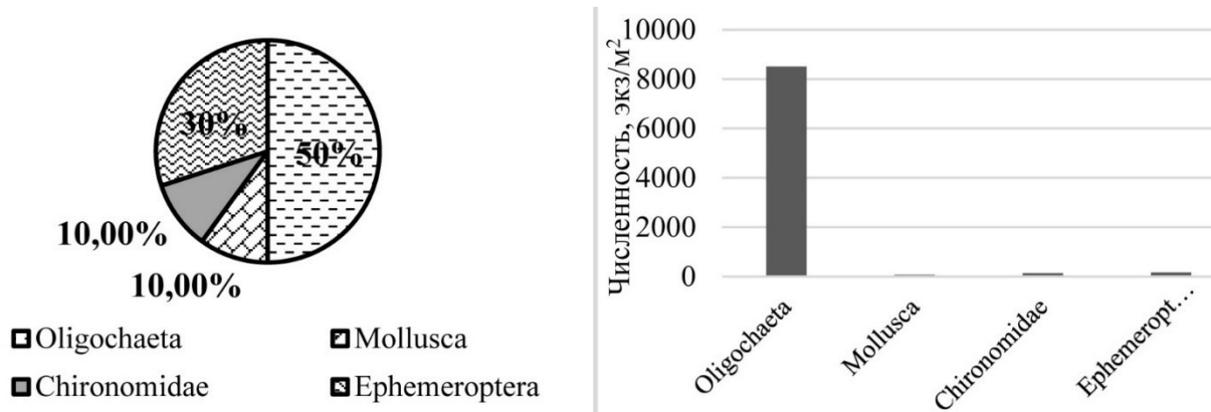


Рисунок 3. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность особей (Б) псаммона рипали р. Которосли в период гидрологического лета (1м выше уреза воды) после дозревания.

В пробах грунта, отобранных на р. Улейме в период гидрологической осени по урезу воды, после дозревания были отмечены олигохеты семейств Naididae, Tubificidae, Lumbriculidae (*Pristina longiseta* Ehrenberg, 1828, *L. hoffmeisteri*, *Spirosperma ferox* Eisen, 1879, *L. variegatus*), нематоды (*D. crassus*), остракоды (*Candona hartwigi* (G. W. Muller, 1900), *Cypridopsis* sp.), циклопы (*Acanthocyclops vernalis* (Fisher, 1853)), личинки поденок (*C. marcurea*, *Cloeon pennulatum* (Eaton, 1870), *Ephemera vulgate* Linnaeus, 1758, *Paraleptophlebia submarginata* (Stephens, 1835)). Наибольшее количество видов было выявлено среди олигохет и личинок поденок (рис. 4).

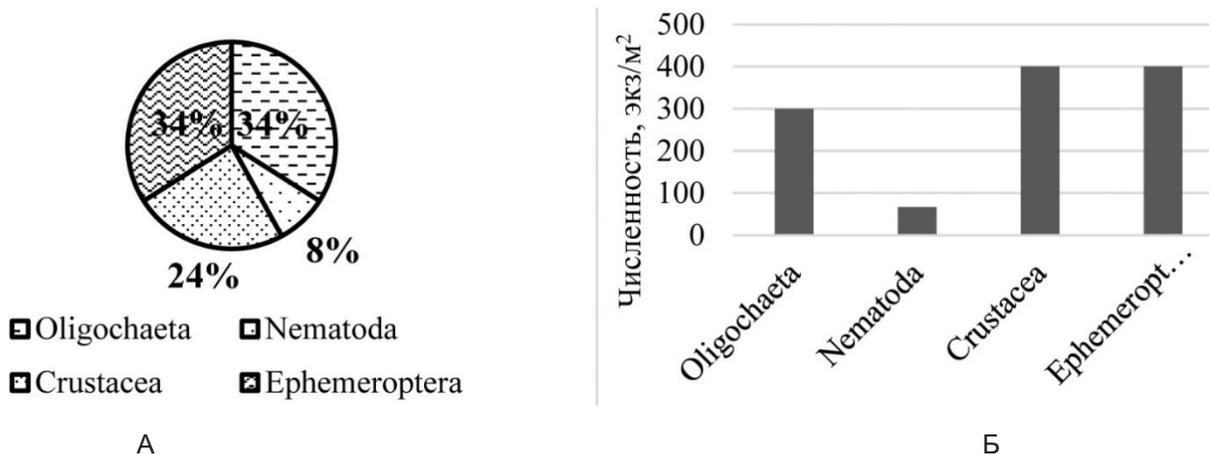


Рисунок 4. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность особей (Б) псаммона рипали р. Улеймы в период гидрологической осени (по урезу воды) после дозревания.

По показателю встречаемости олигохеты и ракообразные (P=100 %) чаще других обнаруживались в пробах, а поденки и нематоды относились к второстепенным группам (33 %). Средняя численность олигохет составляла 300 экз./м², нематод – 67 экз./м², низших ракообразных и личинок поденок – по 400 экз./м².

В пробах грунта в 1 м выше уреза воды после периода дозревания обнаружены олигохеты семейств Naididae и Tubificidae (*Nais variabilis* Piquet, 1906, *Pristina longiseta* Ehrenberg, 1828, *L. hoffmeisteri*), остра-

коды (*Isocypris priomena* Müller, 1908), личинки поденки *C. marcurea* и болотниц р. *Neolimnomyia*. По видовому разнообразию доминировали олигохеты (рис. 5).

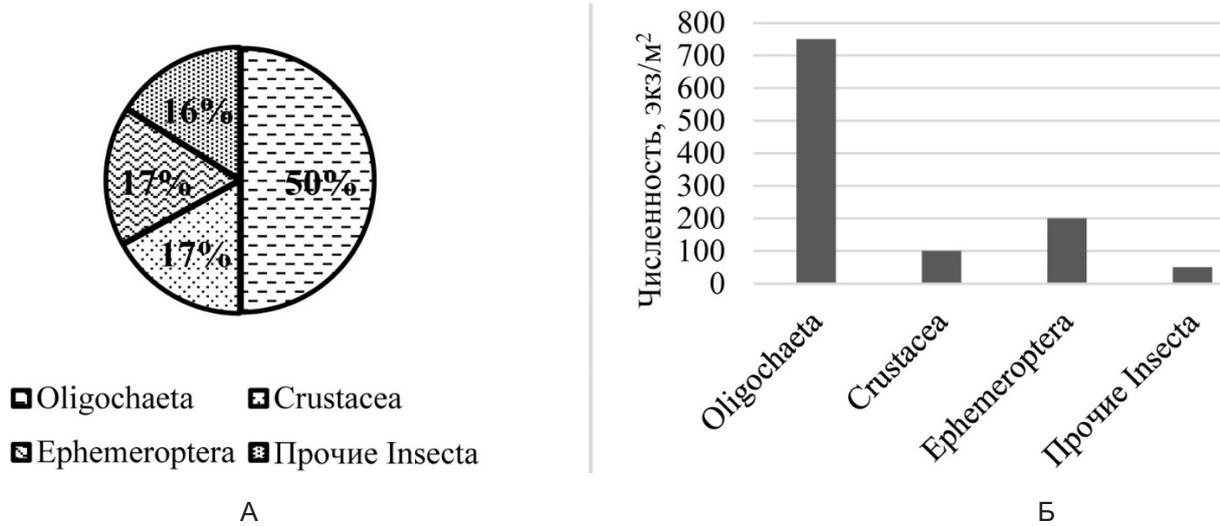


Рисунок 5. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность (Б) псаммона рипали р. Улеймы в период гидрологической осени (1 м выше уреза воды) после дозревания.

Однако олигохеты были обнаружены не во всех пробах грунта (P=50 %), в то время как представители низших ракообразных и поденок (P=100 %) выявлены во всех исследуемых в этот период пробах, что, вероятно, связано с нахождением их в грунте в состоянии биологического покоя. Несмотря на это, по численности олигохеты преобладали, их средняя численность составляла 750 экз./м², низших ракообразных – 100 экз./м², личинок поденок – до 200 экз./м².

В период гидрологической зимы в пробах грунта, отобранных на р. Великой в 1 м выше уреза воды и оставленных на период дозревания, обнаружены олигохеты семейств Naididae и Tubificidae (*Nais communis* Piguet, 1906, *Dero dorsalis* Ferroniere, 1899, *S. ferox*, *T. tubifex*, *Tubifex ignotus* (Stolc)), нематоды (*D. stagnalis*), моллюски (*N. alpinum* Odhner, 1938), кладоцеры (*Simocephalus expinosus* (Koch, 1841)), остракоды (*Metacypris cordata* Brady&Robertson, 1870), личинки мокрецов (*Stilobes siarapillata*, Remm, 1979), стрекоз (*Sympetrum flaveolum* Linnaeus, 1758) и болотниц р. *Neolimnomyia*. Преобладающей группой были олигохеты и остракоды (рис. 6), их можно отнести к постоянно встречающимся группам (встречаемость 75 % и 100 % соответственно).

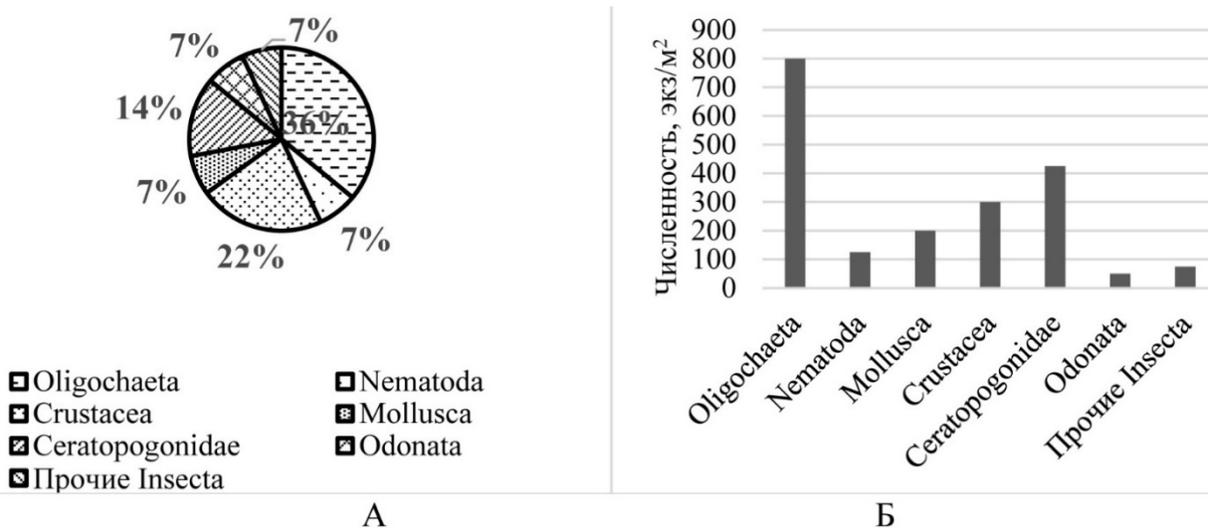


Рисунок 6. Соотношение таксономических групп (А) и средняя численность (Б) псаммона рипали р. Великой в период гидрологической зимы (1 м выше уреза воды) после дозревания.

Средняя численность олигохет после дозревания составляла 800 экз./м², нематод – 125 экз./м², моллюсков – 200 экз./м², низших ракообразных – 300 экз./м², личинок мокрецов – до 425 экз./м², стрекоз – 50 экз./м², прочих насекомых – 75 экз./м². Наличие после периода «дозревания» представите-

лей разных таксономических групп в грунте, отобранном в зимний период, связано в большей степени с возможностью периода биологического покоя для этих групп на эмбриональной стадии и их дальнейшем развитии и размножении при наступлении благоприятных условий среды.

Таким образом, результаты спорадических разносезонных проб псаммона малых реках Ярославской области позволили выявить группы гидро- и амфибионтов, способных выживать в зоне выше уреза воды. Постоянно встречающимися в псаммоне выше уреза воды можно считать олигохет, причем встречаемость представителей разных семейств будет зависеть от сезона года и стадии развития. Большая часть обнаруженных беспозвоночных псаммона переносит неблагоприятные условия среды на эмбриональном этапе развития, в покоящейся форме.

Литература

1. Барышев И. А. Распределение организмов зообентоса при снижении уровня воды в малой реке // Биология внутренних вод. 2008. № 4. С. 81–85.
2. Загайнова И. В., Харин А. В., Костюченко Р. П. Сходства и отличия быстрой и медленной паратомии: статистический анализ выбора места закладки зоны деления // Вестник СПбГУ. Сер. 3. 2004. Вып. 4. С. 122–129.
3. Костюченко Р. П., Козин В. В., Купряшова Е. Е. Регенерация и бесполое размножение у аннелид: клетки, гены и эволюция // Известия РАН. Сер. биол. 2016. № 3. С. 231–241.
4. Костюченко Р. П., Козин В. В. Морфаллакис versus эпиморфоз? Клеточные и молекулярные аспекты регенерации и бесполого размножения у аннелид // Известия РАН. Сер. биол. 2020. № 3. С. 248–258.
5. Одум Ю. Основы экологии. М.: Мир, 1975. 740 с.
6. Садырин В. М., Лешко Ю. В. Поденки (Ephemeroptera). СПб.: Наука, 2007. 276 с.
7. Семерной В. П., Горлачев В. П. О пагоне Ивано-Арахлейских озер // Известия Забайкальского филиала Географического Общества СССР. 1969. Т. V. Вып. 6. С. 146–151.
8. Харчук И. А. Анабиоз: основные понятия и сопровождающие его процессы // Экология моря. 2005. Вып. 70. С. 62–78.
9. Jönsson K. I., Järemo J. A model on the evolution of criptobiosis // Annales Zoologici Fennici. 2003. V. 40. P. 331–340.

Features of psammon in small rivers during the period of drainage and soil freezing

E. M. Fomicheva

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: fomalyona@bk.ru

The fauna of the psammon is of particular interest for study, since the representatives of the hydro- and amphibians inhabiting it have a number of morpho-functional features that allow them to survive in conditions of periodic drying and freezing of the soil. The coastal zone above the water's edge does not have permanent and clear boundaries, undergoes annual successional changes and is more of a zone of survival rather than development. The paper discusses the species composition, occurrence, abundance and functionality of hydro- and amphibians found in soil samples of psammon in different hydrological seasons on small rivers of the Yaroslavl region. The dominance of oligochaetes in psammon by species composition is shown, regardless of the season of the year. In terms of occurrence and number of groups, as a rule, oligochaetes can also be attributed to the dominant ones, however, in some seasons, crustaceans and mayfly larvae played a significant role.

Keywords: psammon; survival; hydrobionts; oligochaetes; diapause

ФИЗИОЛОГИЯ, БИОМЕДИЦИНА И ЗДОРОВЬЕ ЧЕЛОВЕКА

Генрих Евгеньевич Сабуров – педагог, учёный, основатель кафедры физиологии человека и животных ЯрГУ

О. А. Ботязова, И. Ю. Мышкин

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: botyazh@uniyar.ac.ru

Приведены краткие биографические данные и некоторые основные вехи педагогической, научной, организационной и общественной деятельности.

Ключевые слова: кафедра физиологии человека и животных; заведующий кафедрой; ЯрГУ; педагог; организатор; научные исследования



В ноябре 2023 года исполнилось бы 95 лет со дня рождения организатора курса физиологии человека и животных (1970), создателя кафедры физиологии человека и животных (1973) в Ярославском государственном университете и её первого заведующего Генриха Евгеньевича Сабурова.

Генрих Евгеньевич Сабуров – доктор медицинских наук, профессор, педагог и учёный в области физиологии человека и животных, сравнительной и экологической физиологии, водной токсикологии и биотестирования. Более 20 лет (1970–1992) деятельность Генриха Евгеньевича была связана с Ярославским государственным университетом. С первых дней воссозданного университета он был назначен проректором по научной и учебной работе (1970–1976), одновременно являлся заведующим курсом, а с 1973 г. заведовал кафедрой физиологии человека и животных.

Генрих Евгеньевич Сабуров родился 28 ноября 1928 года в семье врача хирурга, доктора медицинских наук. Ещё будучи учащимся, он проявлял большой интерес к медицине и естественным наукам, а закончив школу, поступил в Ярославский медицинский институт. Уже в студенческие годы Г. Е. Сабуров сделал свой выбор в области научных исследований,

этим направлением стала физиология человека и животных. Ориентацию научных интересов определила экспериментальная работа на кафедре нормальной физиологии Ярославского медицинского института.

В 1951 году Генрих Евгеньевич поступил в аспирантуру и выполнил кандидатскую диссертацию. В это время на кафедре проводились научные исследования по проблеме «Моторно-висцеральные взаимоотношения» и развивались представления о единстве надсегментарной регуляции скелетной мускулатуры и висцеральных функций.

В 1964 году Г. Е. Сабуров закончил работу над докторской диссертацией и по предложению Министерства здравоохранения поехал создавать кафедру физиологии во вновь открывшемся медицинском институте г. Тюмени. Через два года защитил диссертацию доктора наук и получил звание профессора. В эти годы научные интересы Г. Е. Сабурова и сотрудников его кафедры были сосредоточены на изучении вопросов физиологии печени и желчеотделения. По результатам этих исследований под руководством Г. Е. Сабурова были защищены 4 кандидатские диссертации.

В сентябре 1970 года Генрих Евгеньевич был приглашён во вновь открывающийся Ярославский государственный университет создавать кафедру физиологии на факультете естественных наук. Фактически сразу Генрих Евгеньевич был назначен проректором по научной и учебной работе. На протяжении шести лет в сложных условиях становления Ярославского университета Г. Е. Сабуров проявлял большую инициативу и энергию по организации учебного процесса, учебно-методической работы и укомплектованию кафедр высококвалифицированными специалистами. За активную организаторскую, научно-педагогическую работу и общественную деятельность в должности проректора Ярославского государственного университета Г. Е. Сабурову 6 февраля 1976 года была объявлена благодарность в Приказе Министерства высшего и среднего специального образования РСФСР.

Одновременно с деятельностью проректора Генрих Евгеньевич проводил большую работу по созданию и становлению сначала курса, а затем кафедры физиологии человека и животных и высшей нервной деятельности. В 1971 году был проведён первый набор студентов на специальность Биология. На протяжении трёх лет шла интенсивная подготовка к открытию кафедры физиологии человека и животных, приобреталось современное оборудование, создавались фонды таблиц, кодограмм, слайдов, разрабатывалась учебно-методическая документация. В 1973 году была организована кафедра физиологии человека и животных

и высшей нервной деятельности, бессменным руководителем которой до 1992 года был профессор Генрих Евгеньевич Сабуров.

В первые годы существования кафедры проводилась специализация биологов по физиологии человека и животных и психологов по эргономике (физиология труда).

В рамках специализации профессор Сабуров руководил научными направлениями по ряду важнейших проблем фундаментального и прикладного характера. Под его руководством были продолжены начатые ещё в Тюменском медицинском институте исследования фундаментальных физиологических проблем. Сотрудники кафедры углублённо изучали особенности функционирования и регуляции деятельности различных висцеральных органов, в том числе сердца и печени. По результатам этих исследований под редакцией Г. Е. Сабурова в 1976 году был издан Межвузовский тематический сборник «Сравнительные исследования изменений физиологических функций под влиянием естественных и синтетических детергентов». В сборник вошли 17 статей, из которых 14 исследований были выполнены в лабораториях кафедры физиологии человека и животных Ярославского государственного университета, 3 – в проблемной научно-исследовательской лаборатории токсикологии Ярославского медицинского университета (зав. лабораторией – профессор Г. П. Бабанов). Тематика работ была продиктована особой актуальностью и значимостью изучения вопросов влияния детергентов на организм разных животных. Они представляли не только теоретический, но и большой практический интерес для физиологов, токсикологов, врачей, генетиков, экологов и специалистов других профилей.

С 1974 года на биологическом отделении факультета психологии и биологии была введена единая специализация студентов по охране водной среды. Наряду с нововведениями в учебный процесс перестраивалась и научно-исследовательская работа всех кафедр. Под руководством заведующего сотрудники кафедры физиологии активно включились в разработку нового научного направления по проблемам охраны водной среды. На базе кафедры Генрих Евгеньевич создал Зональную межвузовскую научно-исследовательскую лабораторию экологической физиологии и индикации биоповреждений. Весь свой опыт и обширную эрудицию Г. Е. Сабуров использовал для организации комплексных исследований по вопросам сравнительной физиологии водных животных и водной токсикологии, разработке теоретических проблем биотестирования сточных и природных вод, определению предельно-допустимых концентраций химических веществ для воды рыбохозяйственных водоёмов. Под его руководством в течение 15 лет коллектив кафедры и лаборатории осуществлял эти работы в основном на хозяйственной основе в соответствии с планами Госкомитета по науке и технике, АН СССР и Минвуза СССР, по заказам крупных промышленных предприятий и научных учреждений Госкомприроды СССР.

По инициативе Г. Е. Сабурова и при его непосредственном участии в период с 1979 по 1987 гг. сотрудники и студенты, выполняющие курсовые работы на кафедре, побывали в научных экспедициях на озере Байкал (1979, 1980, 1981), Карельских озёрах и Кончезерской биологической станции Петрозаводского государственного университета (1984, 1985), на Белом море и Беломорской биологической станции Зоологического института РАН на мысе Каргеш (1986, 1987). С 1980 по 1985 гг. Генрих Евгеньевич организовывал и возглавлял ежегодные экспедиции на реку Улейму Угличского района Ярославской области, где базировался спортивный лагерь ЯрГУ, а студенты-биологи проходили летнюю учебно-полевую практику. Во всех этих экспедициях под непосредственным руководством и при личном участии Г. Е. Сабурова был собран огромный фактический материал о жизнедеятельности гидробионтов в естественных условиях, а также о влиянии экологических и токсических факторов на различные функции животных организмов. На основании собранных данных были написаны научные статьи и защищена кандидатская диссертация.

Г. Е. Сабуров много сил отдавал издательской деятельности. В период с 1982 по 1990 гг. под его редакцией вышло десять Межвузовских тематических сборников научных трудов. Опубликованные в них материалы были результатом исследований по проблемам сравнительной экологической физиологии гидробионтов и токсикологии животных разных систематических и трофических уровней. Статьи содержали новые экспериментальные данные и теоретические обобщения, рассматривали возможности использования реакции различных физиологических систем организма для биотестирования, биомониторинга и оценки качества водной среды.

Отсутствие учебников по сравнительной и экологической физиологии животных побудило Генриха Евгеньевича к написанию и изданию учебно-методических пособий: «Механизмы водно-солевого равновесия» (1982), «Сравнительная физиология органов внешнего газообмена» (1982), «Сравнительная физиология пищеварения» (1984), «Сравнительная электрофизиология» (1986). Эти широко информативные учебные издания охватывают вопросы, раскрывающие механизмы жизнедеятельности и особенности функционирования различных систем организма животных под влиянием экологических факторов в условиях среды обитания. В определённой степени эти пособия являются справочным и учебно-методическим материалом как для специалистов, так и для студентов.

Имя Г. Е. Сабурова достаточно широко известно и в связи с его многосторонней общественной деятельностью. В 1979 году под непосредственным руководством и при его участии были организованы и проведены Всесоюзная школа физиологов и I Всероссийское методическое совещание заведующих кафедрами физиологии университетов. В 1989 году под председательством профессора В. И. Лукьяненко состоялась VII Всесоюзная конференция по экологической физиологии и биохимии рыб, активное и непосредственное участие в подготовке и проведении которой осуществляла кафедра и Г. Е. Сабуров. Конференция явилась своеобразным отправным моментом для создания Зональной межвузовской научно-исследовательской лаборатории экологической физиологии и индикации биоповреждений, которая была открыта в конце 1989 года. С начала 90-х годов наибольший объём договорных научных работ в этой лаборатории составляли исследования по биотестированию сточных вод Архангельского целлюлозно-бумажного комбината. Физиологам разных научных направлений известна деятельность Генриха Евгеньевича в должности Председателя Секции физиологии Головного совета по биологии Минвуза РСФСР, а также в составе многих комитетов и комиссий.

Г. Е. Сабуров проявил себя и как незаурядный организатор в решении региональных проблем охраны природы, имеющих очень важное практическое значение. С 1992 г. на базе Ярославской государственной медицинской академии он создал и возглавил работу Лаборатории водной токсикологии и биотестирования природных сред, которая сразу стала Базовой лабораторией Минприроды Российской Федерации. Он подготовил нормативные документы, узаконивающие биологическое тестирование как адекватный и эффективный метод оценки экологической опасности сточных вод промышленных предприятий. Итогом этой большой деятельности стал изданный в конце 1995 года Приказ Министерства экологии о проведении экономического эксперимента по взиманию платы с предприятий с учётом токсичности их стоков.

Параллельно работе, имеющей прикладной характер, Генрих Евгеньевич продолжал заниматься научными изысканиями. Появились статьи, касающиеся теоретических вопросов гидробиологии, обобщающие результаты работы лаборатории по изучению состояния природных водоёмов, относящихся к бассейну реки Волги. В феврале 1994 г. Г. Е. Сабуров был избран действительным членом Международной академии информатизации и председателем Совета по физиологии в этой академии.

Одним из основных достоинств Г. Е. Сабурова был талант педагога, учителя. Он очень любил преподавательскую работу, был замечательным лектором. Благодаря глубоким знаниям и широкой эрудиции, стройной логике изложения материала и умению заставлять слушателей думать, он по праву считался одним из лучших профессоров Ярославского государственного университета. Под руководством Генриха Евгеньевича студенты и сотрудники обучались экспериментальной работе, приобщались к научному творчеству, готовились к самостоятельной исследовательской деятельности. В процессе учёбы ученики становились помощниками, а затем коллегами – сотрудниками кафедры физиологии. Учениками профессора Сабурова пожелали бы считаться гораздо больше людей, чем те сотни студентов, которые слушали его лекции, посещали лабораторные занятия, выполняли под его руководством курсовые и дипломные работы, постигали азы физиологической науки.

Деятельность профессора Сабурова, чем бы он ни занимался, всегда отличалась высоким профессионализмом, компетентностью и умением сосредоточиться на главном. Многолетняя научная, педагогическая и общественная деятельность Г. Е. Сабурова получила в разные годы высокую оценку и была отмечена знаком «Отличник высшей школы СССР», медалью «Ветеран труда» и в связи с 25-летием воссоздания ЯрГУ Дипломом за плодотворное участие в создании и становлении Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Генрих Евгеньевич Сабуров пользовался заслуженным авторитетом за целеустремлённость и трудолюбие, талант организатора и высокую работоспособность. Инициативность, умение реализовать свои идеи и предложения тех, кто его окружал, способность принимать людей такими, какие они есть, при этом высоко оценивая профессионализм, в каких бы сферах он ни проявлялся, доброта и отзывчивость наряду с принципиальностью и требовательностью по отношению к окружающим – те качества, которыми обладал этот незаурядный человек, учёный, педагог.

Heinrich Evgenyevich Saburov – a teacher, scientist, the founder of the department of human and animal physiology of P. G. Demidov Yaroslavl State University

O. A. Botyazhova, I. Y. Myshkin

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

The paper considers the brief biographical data and major milestones of his pedagogical, scientific, organizational and social activity.

Keywords: the department of human and animal physiology; the head of the department; P.G. Demidov Yaroslavl State University; a teacher; an organizer; scientific researches

Влияние учебной деятельности на функциональное состояние студентов педагогического вуза

О. А. Овчинникова

Ярославский государственный педагогический университет им. К. Д. Ушинского,
ул. Республиканская, 108, Ярославль, 150000

E-mail: olechki-net@yandex.ru

Специфика трудовой и бытовой деятельности студентов-первокурсников вызывает перенапряжение психической сферы, что, в свою очередь, отражается на состоянии вегетативных систем организма. Поэтому контроль за функциональным состоянием организма студентов является весьма актуальным вопросом. Изучено функциональное состояние 143 студентов-первокурсников очного и заочного отделений. Выявленные изменения индивидуальной минуты и повышение тревожности можно рассматривать как проявление физиологических сдвигов под влиянием психоэмоционального напряжения в ходе учебной деятельности.

Ключевые слова: функциональное состояние; здоровье; факторы риска; учебная деятельность; первокурсник

Студенты вузов относятся к группе лиц умственного труда. Их деятельность характеризуется наличием большой и неравномерной нагрузки, особенно у студентов заочной формы обучения. В связи с этим нарушается режим труда и отдыха, питание в большинстве случаев неполноценное и «на бегу», что ведет к переутомлению, снижению активности на занятиях, неуспешности в обучении и в итоге может явиться причиной срывов адаптации и депрессивных состояний. В последние годы отмечается снижения общего уровня физического развития и рост заболеваемости студентов, что значительно снижает эффективность учебного процесса и общественно-полезную деятельность выпускников вузов.

Несмотря на большой интерес к проблеме функциональных состояний со стороны исследователей, она до сих пор остается недостаточно разработанной. Не существует общепринятых определений основных понятий, которыми оперируют специалисты в области функциональных состояний [2]. Неоднозначность трактовок, отсутствие общепринятых определений, понятий побуждают всесторонне рассмотреть их.

Главными составляющими функционального состояния являются внутренние психоэмоциональные условия, факторы внешней и социальной среды и факторы деятельности [1], поэтому источником целостности состояний является структурная целостность нервной системы и других систем организма. Психоэмоциональный стресс возникает при действии сильных психогенных факторов. Особенно патогенна ситуация, когда цель не достигнута, и отрицательная завершающая эмоция поддерживает состояние мобилизации, что не дает результата и, в свою очередь, порождает отрицательную эмоцию. Уровень влияния учебных нагрузок на адаптационные процессы наиболее высок в период сессии и экзаменов. Трудности с успеваемостью, в свою очередь, также создают дискомфорт, в результате чего общий стресс усиливается. Тревожность – это как определенное состояние индивида в ограниченный момент времени (ситуационная или реактивная), так и устойчивое свойство любого человека (личностная). Определенный уровень тревожности – естественная и обязательная особенность активной деятельности личности. У каждого человека существует свой оптимальный или желательный уровень тревожности, это так называемая полезная тревожность. Известно, что напряжение систем организма – многокомпонентная реакция, зависящая от различных характеристик стрессогенного фактора. Важнейшими из них являются их длительность и выраженность [5].

В исследовании принимали участие студенты первокурсники очной и заочной формы обучения факультетов социального управления (ФСУ, 35 человек очной формы и 38 заочной) и русской филологии и культуры (ФРФиК, 39 и 31 человек соответственно), лица обоего пола. Перед студентами была поставлена цель: оценить показатель биологических возможностей организма на момент диагностики как характеристику адаптационного потенциала к условиям учебной деятельности. Исследование проводилось в межсессионный период в первом семестре обучения.

Восприятие времени на примере минутного интервала и его связь с внутренними ритмами как критерий временной адаптации. У студентов ФСУ продолжительность индивидуальной минуты составила в среднем $51,3 \pm 3,41$ с, а для студентов ФРФиК – $55,4 \pm 4,15$ с. Значение меньше реальной минуты рассматривается как показатель адаптационного стресса, обусловленного большими учебными нагрузками, необходимостью «все успеть». Организм в качестве выхода из стресса находит выход в увеличении внутреннего времени и ускорения метаболизма.

Работоспособность и ее динамика. Со студентами проводился теппинг-тест Е. П. Ильина по стандартной методике [4]. Результаты представлены на рисунке 1.

Сила нервных процессов является показателем работоспособности нервных клеток и нервной системы в целом. Сильная нервная система выдерживает большую по величине и длительности нагрузку, чем слабая.

Стабильность поддержания состояния максимальной активации (выполнение теста требует поддержания максимально возможного темпа весь заданный интервал), уровень максимальной мотивации у студентов 2-х факультетов по данным этой функциональной пробы оказались одинаковыми.

Оценка тревожности личности. Студентам предлагалось ответить на вопросы теста Спилбергера, который состоит из 20 высказываний, относящихся к тревожности как состоянию (состояние тревожности, реактивная или ситуативная тревожность) и из 20 высказываний на определение тревожности как диспозиции, личностной особенности (свойство тревожности). Уровень тревожности до 30 баллов считается низким, от 30 до 45 баллов – умеренным, от 46 баллов и выше – высоким. По результатам тестирования студенты ФСУ имеют высокую ситуативную тревожность ($56,1 \pm 3,12$) и умеренную личностную ($43,2 \pm 1,45$), тогда как студенты ФРФИК показали высокие значения личностной тревожности ($51 \pm 2,36$), и умеренной ситуативной ($45,2 \pm 2,04$).

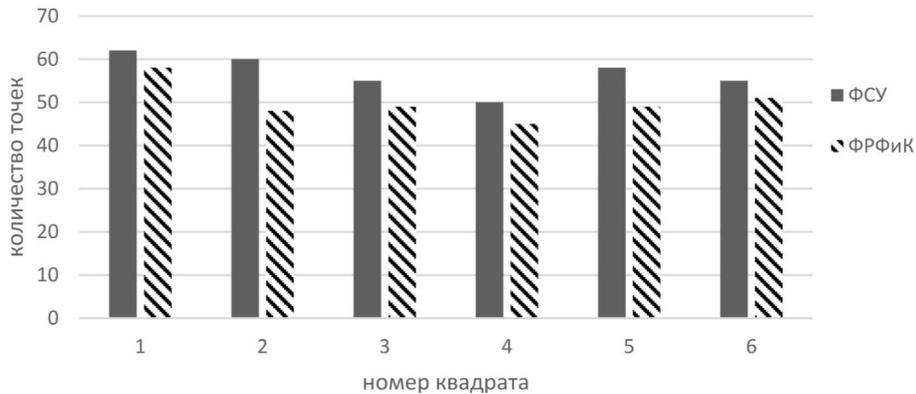


Рисунок 1. Динамика работоспособности в теппинг-тесте студентов-первокурсников.

Учебная деятельность сопровождается психоэмоциональным напряжением, приводящим к функциональным сдвигам в организме студентов [3]. Эмоциональное и физическое напряжение, которое испытывают студенты, мобилизует резервные возможности организма. В результате проведенного исследования выявлены особенности студентов-первокурсников очной формы обучения. Возможная причина высокой тревожности и уменьшение индивидуальной минуты связаны с тем, что студенты вовлечены в учебный процесс в новой для себя форме, при этом объем информации, получаемый ими, довольно высок. Стресс – это неотъемлемая часть повседневной жизни каждого студента, и его необходимо регулировать. Для профилактики стрессовых состояний и понижения эмоционального напряжения в процессе учебы необходимо формирование профессиональной мотивации студентов и соблюдение здорового образа жизни.

Литература

1. Гостева Л. З., Еленская Д. А. Проблема адаптации студентов первого курса в высшем учебном заведении // Высш. образование в России. 2013. № 8. С. 22–25.
2. Данилова Н. Н. Функциональные состояния: механизмы и диагностика. М: МГУ, 2010. 287 с.
3. Мельгуй Н. В., Колосова О. Н., Николаева Е. Н. Хронобиологические особенности психоэмоционального напряжения студентов в условиях высоких широт // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2016. № 3 (83). С. 91–95. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/hronobiologicheskie-osobennosti-psihoemotsionalnogo-napryazheniya-studentov-v-usloviyah-vysokih-shirot> (дата обращения: 21.09.2022).
4. Методика экспресс-диагностики свойств нервной системы по психомоторным показателям Е. П. Ильина (Теппинг-тест) // Практическая психодиагностика. Методики и тесты. Учебное пособие. Ред.-сост. Д. Я. Райгородский. Самара, 2001. С. 528–530.
5. Семенова Л. М., Куприянов С. В., Семенова Ю. В. Функциональное состояние организма студентов в период обучения // The Journal of scientific articles “Health and Education Millennium”. 2017. Vol. 19. № 12. С. 183–187.

Influence of educational activity on the functional state of pedagogical university students

O. A. Ovchinnikova

K. D. Ushinsky Yaroslavl State Pedagogical University,
108 Republican str., Yaroslavl, 150000
E-mail: olechki-net@yandex.ru

The specifics of the labor and household activities of first-year students cause an overstrain of the mental sphere, which in turn affects the state of the vegetative systems of the body. Therefore, monitoring the functional state of the students' body is a very relevant issue. The functional state of 143 first-year full-time and part-time students was studied. The revealed changes in the individual minute and increased anxiety can be considered as a manifestation of physiological shifts under the influence of psycho-emotional stress in the course of educational activity.

Keywords: functional state; health; risk factors; educational activity; freshman

Динамика показателей компонентного состава тела студентов в условиях ограничительных мер

А. С. Спивак, О. Н. Теплякова, А. М. Брагина

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: alexey.spivak.1996@gmail.com

Цель исследования – оценка влияния ограничительных мер на отдельные показатели физического развития и компонентного состава тела студентов. Лонгитудинальное исследование включало измерение у 31 человека соматометрических показателей и показателей компонентного состава тела. Значимых различий в антропометрических параметрах обнаружено не было, однако наблюдалось различие по средним значениям показателей компонентного состава тела. У студентов, обследованных в 2022 году по сравнению со студентами, обследованными в 2021 году, отмечается статистически значимое увеличение абсолютного и относительного содержания жировой массы тела, снижение содержания тощей массы, скелетно-мышечной массы, общей жидкости.

Ключевые слова: студенты; физическое развитие; компоненты тела; масса тела; пандемия

Физическое развитие – комплекс морфофункциональных показателей, которые определяют физическую работоспособность и уровень биологического состояния индивидуума в момент исследования. Физическое развитие зависит как от генетических факторов, так и от условий и образа жизни [5]. Пандемия COVID-19 изменила жизни миллионов людей по всему миру. В научной литературе встречаются статьи, связанные с оценкой прямого влияния пандемии – перенесенного заболевания Sars-COV-19. Наиболее остро вирус действует на кардиореспираторную, пищеварительную и выделительную системы организма [2; 12]. Косвенное влияние пандемии связано с введением ограничительных мер – карантинных ограничений в передвижении, работы и учебы в дистанционном или смешанном режиме, QR-пропускного режима на мероприятия и в общественные места. Закономерным следствием стало изменение ключевых показателей образа жизни студентов: снижение и без того низкой двигательной активности [6; 10], изменения в питании и пищевом поведении [3; 8], режиме дня [9], увеличение уровня тревожности и стресса [1; 11].

Необходимость проведения регулярного мониторинга продиктована тем, что заболеваемость продолжает находиться на высоком уровне. Всестороннее изучение влияния пандемии на различные аспекты жизни людей поможет разработать комплекс мероприятий по сохранению и улучшению благополучия населения.

Целью данного исследования стала оценка влияния ограничительных мер на отдельные показатели физического развития и компонентного состава тела студентов.

Материалы и методы. Обследование каждого испытуемого проводилось дважды – осенью 2021 года и осенью 2022 года. Предварительно у студентов брали информированное письменное согласие в соответствии с Хельсинской декларацией Всемирной медицинской ассоциации. В общей сложности был обследован 31 человек в возрасте от 17 до 23 лет. Изучены следующие антропометрические показатели: длина тела, масса тела, окружность талии, окружность бедер. Длину тела (ДТ, см) измеряли ростометром РЭП («ТВЕС», Россия), массу тела (МТ, кг) – напольными медицинскими электронными весами ВМЭН-150 («ТВЕС», Россия) по стандартным методикам [7]. Обхват талии (ОТ, см) определяли сантиметровой лентой посередине между нижней границей последнего ребра и гребнем подвздошной кости, обхват бедер (ОБ, см) – на уровне наиболее выступающей части ягодиц [4].

Индекс массы тела (ИМТ, кг/м²) рассчитывали по формуле $ИМТ = МТ / ДТ^2$. Значения индекса оценивали следующим образом: дефицит массы тела – менее 18,5 кг/м², нормальная масса тела – 18,5–24,9 кг/м², избыточная масса тела – 25,0–29,9 кг/м², ожирение – более 30,0 кг/м². Индекс талия-бедр (ОТ/ОБ) находили как отношение обхвата талии к обхвату бедер. При значении индекса <0,8 тип распределения жировой ткани принимали как гиноидный, 0,8–0,85 – промежуточный, >0,85 – андройдный.

Компонентный состав тела оценивали методом биоимпедансометрии с использованием анализатора состава тела ABC-01 «Медасс» («МЕДАСС», Россия). Измерение проводили по стандартной тетраполярной схеме – по два электрода на руке и на ноге на правой стороне тела у испытуемого в положении лежа [Там же]. В работе использовали одноразовые плечные электроды Seracarta (Италия). Проанализированы следующие показатели: абсолютная жировая масса (ЖМ, кг), относительная жировая масса в составе общей массы тела (ЖМ, %), тощая масса (ТМ, кг), абсолютная активная клеточная масса (АКМ, кг), относительная активная клеточная масса в составе тощей массы (АКМ, %), абсолютная скелетно-мышеч-

ная масса (СММ, кг), относительная скелетно-мышечная масса в составе тощей массы тела (СММ, %). Результаты обработаны статистически при помощи программы Statistica 10.0. Для определения нормальности распределения использовали критерий Колмогорова-Смирнова. Значимость межгрупповых различий оценивали по критерию Вилкоксона при $p < 0,05$. Для описания качественных признаков применяли относительную частоту (%).

Результаты и обсуждение. Обследование студенческой выборки начиналось с измерения антропометрических показателей: длины и массы тела, обхвата талии и бедер. Среднегрупповое значение ростовых показателей составило $170,3 \pm 7,94$ см в 2021 году и $170,5 \pm 7,8$ см в 2022 году для одних и тех же обучающихся. Как в измерениях длины, так и массы тела статистически значимых различий между периодами обследования обнаружено не было. Значение массы тела выросло с $64,0 \pm 13,48$ кг до $64,4 \pm 13,73$ кг. Прибавка в длине и массе тела составила 0,6 %.

Измерение обхватов талии и бедер с последующим расчетом индекса талии-бедра (ИТБ) необходимо для оценки гармоничности характера жировотложения в организме. Среднегрупповые значения в разные годы исследования не изменились и составили $0,75 \pm 0,06$ в обоих периодах обследования. Показатель ИТБ используется для первичной диагностики ожирения. Гиноидное ожирение, связанное с увеличением обхвата бедер относительно обхвата талии, обнаружено у равного числа обследованных в 2021 и 2022 году (16,1 %). Андроидное жировотложение, которое также называют абдоминальным, увеличивает вероятность возникновения заболеваний брюшной полости и сердечно-сосудистой системы. Группа риска в 2022 году по сравнению с 2021 годом выросла на 3,2 %.

Среднее значение индекса массы тела у студентов в 2021 году составило $21,9 \pm 3,72$ кг/м², в 2022 году – $22,2 \pm 3,87$ кг/м², что соответствует диапазону нормальной массы тела. Изменение незначимо, достоверных различий не обнаружено.

Сравнение индивидуального распределения индекса массы тела у испытуемых выявило тенденцию снижения доли лиц с недостатком массы тела с 19,4 % в 2021 г. до 12,9 % в 2022 г. При этом зарегистрировано увеличение числа студентов с избыточной массой тела, которых в 2021 году было 12,9 %, а в 2022 году – 19,4 %. Группу риска, связанную с повышенной вероятностью развития сердечно-сосудистых и эндокринных заболеваний, нарушениями обмена веществ и нутритивного статуса, составляют 16,1 % и 22,6 % обучающихся в 2021 и 2022 годах соответственно. Обнаружена тенденция к увеличению лиц с избыточной массой тела и ожирения, что может свидетельствовать о нерациональном питании и недостаточном уровне двигательной активности студентов.

Наиболее популярным методом изучения компонентного состава тела является биоимпедансный анализ. Он показывает степень развития скелетной мускулатуры (СММ), жировой ткани (ЖМ), уровень активной клеточной (АКМ) и тощей масс (ТМ), а также объем жидкости (ОЖ). Результаты измерения компонентов состава тела представлены в табл. 1.

Таблица 1

Среднегрупповые значения компонентов состава тела у студентов, обследованных в 2021 г. и 2022 г.

Показатель	Год обследования	
	2021	2022
Жировая масса, кг	$16,7 \pm 7,32$	$19,1 \pm 7,48^*$
Жировая масса, %	$25,6 \pm 7,9$	$28,4 \pm 7,11^*$
Скелетно-мышечная масса, кг	$24,2 \pm 6,19$	$22,9 \pm 5,33^*$
Скелетно-мышечная масса, %	$51,5 \pm 4,36$	$49,7 \pm 2,77^*$
Активная клеточная масса, кг	$27,5 \pm 6,63$	$26,4 \pm 6,04$
Активная клеточная масса, %	$56,6 \pm 6,52$	$57,5 \pm 3,87$
Тощая масса, кг	$47,3 \pm 9,43$	$45,9 \pm 8,68^*$
Объем жидкости, кг	$34,6 \pm 6,90$	$33,6 \pm 6,34^*$

* – статистически значимые различия ($p < 0,05$)

Обнаружено статистически значимое увеличение абсолютного и относительного содержания жировой и скелетно-мышечной масс, тощей массы и объема жидкости. Повышение показателя жира в организме может быть связано с нарушением рациональности питания, в частности, с изменением частоты и количества потребления пищи и превалированием жиров и углеводов в рационе. Содержание скелет-

ной мускулатуры у обследуемых статистически значимо снизилось, что свидетельствует о гиподинамии и отсутствии необходимого уровня физических нагрузок. Тощая масса характеризует состояние внутренних органов, несмотря на то, что значения показателя в 2021 и 2022 гг. входили в пределы нормы, наблюдается тенденция к снижению. Объем жидкости демонстрирует состояние внутренней среды организма и является важным критерием при оценке гомеостаза. Наблюдается статистически значимое снижение объема жидкости при сравнении периодов обследования, которое в дальнейшем может привести к дегидратации организма и нарушению обменных процессов. Сопоставление данных по активной клеточной массе у студентов, обследованных в 2021 и в 2022 гг., показало, что, несмотря на отсутствие статистически значимых различий, наблюдается тенденция к снижению показателя по абсолютному содержанию и увеличению – по относительному.

Наиболее показательным вариантом сравнения выборок является анализ индивидуального распределения показателей, результаты которого представлены в табл. 2.

Таблица 2

Индивидуальное распределение показателей компонентного состава тела студентов в 2021 г. и 2022 г.

Показатель	Градация показателя	Год обследования	
		2021	2022
Жировая масса, кг	Ниже нормы	12,9	0,0
	Норма	35,5	38,7
	Выше нормы	51,6	61,3
Жировая масса, %	Ниже нормы	19,4	6,5
	Норма	19,4	25,8
	Выше нормы	61,3	67,7
Скелетно-мышечная масса, кг	Ниже нормы	19,4	29,0
	Норма	51,6	67,7
	Выше нормы	29,0	3,2
Скелетно-мышечная масса, %	Ниже нормы	12,9	22,6
	Норма	74,2	74,2
	Выше нормы	12,9	3,2
Активная клеточная масса, кг	Ниже нормы	3,2	6,5
	Норма	71,0	80,6
	Выше нормы	25,8	12,9
Активная клеточная масса, %	Ниже нормы	0,0	3,2
	Норма	38,7	48,4
	Выше нормы	61,3	48,4
Тощая масса, кг	Ниже нормы	6,5	9,7
	Норма	90,3	90,3
	Выше нормы	3,2	0,0
Объем жидкости, кг	Ниже нормы	6,5	9,7
	Норма	90,3	90,3
	Выше нормы	3,2	0,0

Наибольшее внимание привлекают результаты, полученные при сравнении жировой, скелетно-мышечной и активной клеточной масс, в периодах обследования. Поскольку исследование производилось на одних и тех же студентах, можно говорить о достоверном увеличении абсолютного и относительного содержания жировой ткани на 9,7 % и 6,5 % соответственно. Помимо этого, студентов с дефицитом массы тела стало на 12,9 % меньше в обеих выборках.

Абсолютное и относительное содержание скелетной мускулатуры у студентов, обследованных в 2022 году, снизилось на 19,7 % по сравнению со студентами, обследованными в 2021 году. Содержание активной клеточной массы тела, коррелирующее с потреблением белка и характеризующее интенсивность обмена веществ, изменилось незначительно – снизилось на 3,2 %.

Говоря о динамике показателей компонентного состава тела студентов, следует отметить негативную тенденцию: увеличение абсолютной и относительной жировой массы тела, снижение абсолютной и относительной скелетно-мышечной массы тела, снижение тощей массы. Такая ситуация может быть результатом ограничительных мероприятий, повлекших за собой существенное снижение двигательной активности, увеличение кратности приема пищи, изменение режима дня и повышение уровня тревожности и стресса.

Заключение. Таким образом, антропометрические параметры студентов, обследованных в 2021 и 2022 годах, статистически значимо не изменились. У студентов, обследованных в 2022 году, по сравнению со студентами, обследованными в 2021 году, отмечается статистически значимое увеличение абсолютного и относительного содержания жировой массы тела, снижение содержания тощей массы, скелетно-мышечной массы, общей жидкости.

Литература

1. Авилов О. В., Галиулина К. Ю. Стресс у студентов медицинских специальностей, вызванный ограничениями в связи с пандемией COVID-19 // Вестник психофизиологии. 2020. № 4. С. 73–82.
2. Баздырев Е. Д. Коронавирусная инфекция – актуальная проблема XXI века // Комплексные проблемы сердечно-сосудистых заболеваний. 2020. Вып. 9 (2). С. 6–16.
3. Балацкий П. С., Команченко А. С. Студенты медицинских вузов в условиях коронавирусной инфекции // Здоровье – основа человеческого потенциала: проблемы и пути их решения. 2021. Т. 16. № 1. С. 294–300.
4. Биоимпедансный анализ состава тела человека / Д. В. Николаев, А. В. Смирнов, И. Г. Бобринская и др. М.: Наука, 2009. 329 с.
5. Влияние двигательной активности на здоровье студентов / К. А. Сидорова, Т. А. Сидорова, О. А. Драгич, Л. Т. Горшкова // Современные наукоемкие технологии. 2008. № 7. С. 25.
6. Дейкова Т. Н., Мишина Е. Г. Влияние самоизоляции в условиях пандемии covid-19 на двигательную активность студентов специальной медицинской группы // МНИЖ. 2021. № 1–4 (103).
7. Использование метода комплексной антропометрии в спортивной и клинической практике: методические рекомендации / Д. Б. Никитюк, Е. А. Бурляева, В. А. Тутельян и др. М.: Спорт, 2018. 64 с.
8. Митрофанова Г. Н., Насонова О. Л., Спивак А. С. Изменения образа жизни студентов-первокурсников в период пандемии COVID-19 // Вопросы педагогики. 2021. № 12-2. С. 146–148.
9. Потапова Е. А., Земляной Д. А., Кондратьев Г. В. Особенности жизнедеятельности и самочувствия студентов медицинских вузов в период дистанционного обучения во время эпидемии COVID-19 // Психологическая наука и образование. 2021. Т. 26. № 3.
10. Самоизоляция дома и её влияние на показатели индивидуальной минуты юношей – студентов первого курса вузов г. Тюмени в период пандемии covid-19 / Н. Я. Прокопьев, А. М. Дуров, Е. А. Семизоров, С. И. Хромина, Д. С. Речапov // Ученые записки университета Лесгафта. 2020. № 5 (183).
11. Шматова Ю. Е. Психическое здоровье населения в период пандемии covid-19: тенденции, последствия, факторы и группы риска // Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз. 2021. № 2.
12. Tan W., Aboulhosn J. The cardiovascular burden of coronavirus disease 2019 (COVID-19) with a focus on congenital heart disease // Int. J. Cardiol. 2020. Vol. 309. P. 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.ijcard.2020.03.063>.

Dynamics of parameters of the component composition of the body of students under restrictive measures

A. S. Spivak, O. N. Teplyakova, A. M. Bragina

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: alexey.spivak.1996@gmail.com

The purpose of the study: to assess the impact of restrictive measures on individual parameters of physical development and component composition of the body of students. The longitudinal study included the measurement of somatometric parameters and indicators of body composition in 31 people. Significant differences in anthropometric parameters were not found, however, there was a difference in the average values of indicators of the component composition of the body. The students examined in 2022, compared with the students examined in 2021, have a statistically significant increase in the absolute and relative content of body fat mass, a decrease in the content of lean mass, skeletal muscle mass, and total fluid.

Keywords: students; physical development; body components; body weight; pandemic

Адаптация эритроцитов периферической крови *Polypterus senegalus* к кратковременному тепловому воздействию

В. А. Тютин, Е. Г. Евдокимов

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: victor.t.2002@mail.ru

В работе исследовано влияние температурного фактора на адаптационные возможности эритроцитов *Polypterus senegalus*. Методом световой микроскопии получены количество красных клеток в периферической крови, их размерные характеристики и рассчитаны морфометрические параметры эритроцитов. В ходе исследования было выявлено, что при увеличении температуры происходит увеличение площади поверхности и объёма клеток крови и приближение их формы к шарообразной.

Ключевые слова: многоперы; эритроциты; периферическая кровь

Введение

Рыбы представляют большой интерес в сравнительно-эволюционном плане становления защитных и гомеостатических механизмов, так как они занимают промежуточное положение между низшими и высшими позвоночными. В этом аспекте актуально исследование древних групп рыб, к которым относится отряд Многопёрообразные (*Polypteriformes*), в состав которого входит только одно семейство – Многопёровые (*Polypteridae*) [6].

Они филогенетически относятся к представителям базального семейства класса Лучепёрых (*Actinopterygii*). Многопёровые обладают многими примитивными признаками, которые не свойственны современным костистым рыбам [Там же]. К таким относится, например, наличие своеобразного «легкого», открывающегося в кишечник с брюшной стороны и участвующего в воздушном дыхании [1]. Типичный представитель этого семейства – сенегальский полиптерус (*Polypterus senegalus* Cuvier, 1829). Обитает он в заводях рек и лагунах озёр Африки и Индии. Данные по физиологии этих рыб немногочисленны и разрозненны [6].

Кровь полиптеруса имеет выраженный лимфоидный профиль [Там же]. Про морфологические особенности эритроцитов Многопёровых известно очень мало. Предположительно, они имеют много общего с морфологией эритроцитов хряще-костных и хрящевых рыб. Имеются все возрастные стадии: эритробласты, базофильные, полихроматофильные и оксифильные нормобласты и зрелые эритроциты. Форма эритроцитов эллипсоидная; цитоплазма преимущественно бесструктурная, оранжево-красного цвета; ядро плотное, красно-фиолетового цвета [2]. Размеры красных клеток и их ядер больше, чем у большинства костистых рыб [3].

Как правило, у пойкилотермных организмов наблюдается прямая связь между температурой среды и кислородной емкостью крови. При увеличении температуры происходит рост концентрации гемоглобина и количества эритроцитов в крови [4], а также рост морфометрических показателей за счёт набухания клеток и повышении значений гематокрита [7]. При понижении температуры наблюдается противоположная картина [4]. Это необходимо для устойчивости организма рыб к крайним вариантам гипоксии, которая, в свою очередь, сопровождается изменением количества гемоглобина, числа клеток и размера клеток. Если снижение содержания кислорода в воде не достигает крайних значений, то изменение приведённых выше показателей может быть либо слабо выражено, либо отсутствовать совсем [7].

Цель работы – определить динамику морфометрических показателей периферической крови *P. senegalus* при адаптации к высоким температурам.

Материалы и методы. Отбор проб

Для каждого варианта опыта было отобрано по 3 половозрелых преднерестовых женских особи *Polypterus senegalus*, которые находились в состоянии физиологического покоя. Особи имели следующие размерные показатели: длина тела $12,19 \pm 0,69$ см, вес тела $11,65 \pm 1,45$ г. Рыба была приобретена у специалистов по содержанию (ИП Дегтярев Интернет-магазин «Амигофиш», Россия). В Россию рыба доставлялась из республики Нигер. Транспортировка осуществлялась в специальных контейнерах с принудительной аэрацией, температура воды составляла 23°C .

В лаборатории в течение двух недель проводили акклимацию в аэрируемых, проточных стационарных аквариумах объёмом 200 л и температурой воды 23°C. Суточный пищевой рацион составлял не более 10 % от массы тела. Кормление проводили коммерческим кормом – «Экокорм» (ООО «Любимчик», Россия).

Проведение эксперимента

Повышение температуры проходило в течение двух часов с температуры акклимации 23°C до температуры 28°C без принудительной аэрации и с постоянным перемешиванием. При достижении целевой температуры исследуемые особи изымались из аквариума для отбора периферической крови.

Исследование морфометрических особенностей эритроцитов

В момент изъятия особей из аквариума применяли анестетик бензокаин (Merck Life Science LLC). Проводили морфометрический анализ рыб, измеряя вес и длину всей рыбы. После разрушали головной мозг, получали пункцию крови и проводили вскрытие рыбы.

Кровь получали пункцией хвостовой артерии. Кровь собирали в пластиковые пробирки с различным напылением на стенках. В пробирки с антикоагулянтом, в качестве которого был использован ЭДТА (Shandong Chengwu Medical Products Factory, Китай), собирали кровь для проведения подсчёта общего количества клеток крови, изготовления мазков крови и определения количества гемоглобина.

Подсчёт общего количества эритроцитов проводили с помощью камеры Горяева и светооптического микроскопа «Микмед-6» (ЛОМО, Россия), стандартная методика [8].

Мазки крови изготавливали и окрашивали по методу Романовского – Гимзы [Там же]. На зафиксированных мазках крови и отпечатках почки идентифицировали стадии зрелости эритроцитов. Светооптическим микроскопом «Микмед-6», оборудованным дополнительно цифровой камерой МС-5 (ЛОМО, Россия), фотографировали мазки. Внутри каждой повторности отдельно в периферической крови измеряли по 200 эритроцитов. Таким образом, всего было измерено около 800 клеток. Линейные размеры эритроцитов определяли по фотографиям с помощью программы JMicroVision [10].

Измеряли длинную и короткую ось эритроцита (D_l и D_s соответственно) и ядра (d_l и d_s соответственно). Полученные линейные размеры использовали для расчёта ряда характеристик эритроцитов по формулам [5]. Показатель формы (MS) клетки определялся как соотношение длинной и короткой оси:

$$MS = \frac{D_l}{D_s}$$

Объём клетки (V_c) рассчитывали с учетом толщины (h) и объёма ядра (V_n) по следующим формулам:

$$V_c = 0.7012 \times \left(\frac{D_l + D_s}{2} \right)^2 \times h + V_n, \quad V_n = \frac{\pi \cdot d_l \cdot d_s^2}{6}$$

$$h = 1.8 + 0.0915 \times (D_l - 7.5)$$

Также рассчитывали площадь поверхности клетки (S_c):

$$S_c = 2\pi a^2 b + \frac{2\pi a b \sin(\arcsin \frac{b}{a})}{\arcsin \frac{b}{a}}, \quad e = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{a}$$

$$a = \frac{D_l + D_s}{4}, \quad b = 0.67h$$

На основании полученных значений объёма клетки и объёма ядра определяли ядерно-цитоплазматическое отношение (NCR):

$$NCR = \frac{V_n}{V_c}$$

Полученные значения площади поверхности и объёма клетки позволили рассчитать удельную поверхность эритроцитов (SS_c):

$$SS_c = \frac{S_c}{V_c}$$

Статистическая обработка данных

Данные в работе представлены в виде средних значений и их стандартных ошибок ($\bar{m} \pm s_{id}$). Для определения статистической значимости различий средних двух выборок применяли двусторонний T-test Student. За нулевую гипотезу принимали отсутствие статистически значимых различий в выборочных средних. Альтернативная гипотеза говорила об обратном: выборочные средние статистически значимо различаются.

Для оценки параметров, дающих наибольшую вариацию эритроцитов, был проведен факторный анализ. Полученные доли объясненной дисперсии позволили выявить ключевые факторы и описать параметры, формирующие их.

Критический уровень значимости принимали равным 0,05 ($p \leq 0,05$). Анализ данных проводили с помощью программного обеспечения: MSOffice, Statistica 10, IPython 7.29.0.

Этические особенности проведения экспериментов

Условия транспортировки соответствовали EU Directive 2010/63/EU для перевозки животных и Федеральному закону от 11.06.2021 N 52-ФЗ «О животном мире».

Уход за экспериментальными животными и их использование соответствовали руководящим принципам ARRIVE и проводились в соответствии с Директивой ЕС 2010/63/EU об экспериментах на животных и законами Российской Федерации о защите животных. Работа прошла этическую экспертизу и одобрена локальным этическим комитетом ФГБОУ ВО «Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова» (заключение от 01.10.2019).

Результаты

В периферической крови *Polypterus senegalus* контрольного варианта опыта общее количество клеток красной крови составило $1,13 \pm 0,02$ млн кл./мл, а в опытном варианте – $1,32 \pm 0,26$ млн кл./мл.

Морфометрические параметры клеток опытных вариантов эксперимента статистически значимо отличались от контрольных значений (табл. 1).

Таблица 1

Морфометрические параметры эритроцитов периферической крови *Polypterus senegalus* в опыте и контроле

Параметр эритроцита	Вариант эксперимента	
	Контроль	Опыт 2 часа
Объём ядра, мкм ³	$33,33 \pm 18,98$	$48,49 \pm 15,52^{**}$
Объём клетки, мкм ³	$272,87 \pm 65,04$	$317,04 \pm 49,9^{**}$
Площадь поверхности клетки, мкм ²	$383,71 \pm 85,98$	$428,53 \pm 67,06^{**}$
Полезный объём, мкм ³	$239,54 \pm 55,82$	$268,55 \pm 43,63^{**}$
Ядерно-цитоплазматическое отношение	$0,12 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,04^{**}$
Показатель формы клетки	$1,54 \pm 0,27$	$1,49 \pm 0,25^*$
Удельная поверхность клетки, мкм ² /мкм ³	$1,41 \pm 0,08$	$1,35 \pm 0,06^{**}$

Примечание: * – уровень значимости p-value $\leq 0,01$,

** – уровень значимости p-value $\leq 0,001$.

При воздействии двухчасового нагревания наблюдается увеличение объёма ядра клетки и объёма эритроцитов. Также отмечено увеличение площади клеточной поверхности, полезного объёма и ядерно-цитоплазматического соотношения клетки. При этом отмечено снижение удельной поверхности клеток в опытном варианте эксперимента по сравнению с контрольным.

В то же время в опытных измерениях отмечено изменение формы эритроцитов в сторону более округлой по сравнению с контрольной группой клеток.

В ходе исследования был проведен факторный анализ, указывающий на переменные, объясняющие основной вклад в наблюдаемую дисперсию среди исследуемых клеток (табл. 2).

Распределение объяснённой дисперсии по выделенным факторам

Параметр дисперсии	Факторы				
	1	2	3	4	5
Сумма квадратов нагрузок (дисперсия)	4,016	3,397	1,969	0,752	0,273
Пропорциональная дисперсия	0,365	0,309	0,179	0,068	0,025
Совокупная разница	0,365	0,674	0,853	0,921	0,946

Наибольший вклад в формирование совокупной дисперсии имеют 1–3 факторы. Для выявления факторных нагрузок на морфометрические параметры было получено распределение дисперсии исследуемым показателям (табл. 3).

Таблица 3

Распределение факторных нагрузок на морфометрические параметры эритроцитов

Параметр клеток	Факторы				
	1	2	3	4	5
Объём ядра, мкм ³	-0,112	0,683	-0,009	0,108	0,483
Объём клетки, мкм ³	0,846	0,172	-0,089	0,052	0,089
Площадь клетки, мкм ²	1,045	-0,044	-0,106	0,022	-0,066
Полезный объём, мкм ³	1,047	-0,043	-0,102	0,022	-0,069
Ядерно-цитоплазматическое отношение	-0,134	0,964	0,028	0,116	-0,057
Показатель формы клетки	0,260	-0,010	0,966	0,003	0,010
Удельная поверхность клетки, мкм ² /мкм ³	-0,002	-0,961	-0,026	-0,117	0,056

Примечание: жирным шрифтом выделены наибольшие значения в факторных нагрузках.

Наибольшую долю дисперсии среди эритроцитов определяют такие параметры, как объём клетки, площадь клетки и полезный объём клетки. Во втором факторе выделяется в качестве ведущего параметра ядерно-цитоплазматическое отношение. В третьем факторе основную роль играет показатель формы клетки.

Обсуждение

Общее количество эритроцитов в периферической крови лучеперых рыб варьирует от 0,5 млн. кл. / мл до 3 млн. кл. / мл [7]. Многоперовые имеют низкие значения данного показателя, так как они ведут придонный образ жизни [7; 9].

Изменение морфометрических параметров эритроцитов, как правило, связано с реакцией на изменения внешних условий среды: содержание кислорода и температуры. Ухудшение данных показателей для организма вызывает увеличение пролиферативной активности в очагах эритропоэза рыб и увеличение количества циркулирующих эритроцитов [7], что и было отмечено у *P. senegalus* при увеличении температуры.

При этом при увеличении пролиферации у лучеперых отмечается изменение качественного состава, циркулирующего в периферическом русле пула эритроцитов. В этом случае увеличивается доля молодых форм эритроцитов [4; 7]. Из-за увеличения доли молодых форм происходит смещение морфометрических параметров клеток, что вызывает увеличение площади, объёма и полезного объёма клетки. Неравномерное увеличение объёма и площади клетки приводит к изменению её формы в сторону шарообразной.

Заключение

Температурные изменения окружающей среды вызывают нарушения в постоянстве внутренней среды организма, из-за чего происходит запуск компенсаторных механизмов, стремящихся вернуть систему к равновесию. Одной из остро реагирующих систем является система крови. В случае увеличения температуры происходит увеличение пролиферации клеток эритроидного ряда и выход молодых форм эритроцитов в периферическую кровь. Выход молодых форм эритроцитов приводит к смещению средних морфометрических показателей красных клеток крови. Смещение идёт в сторону увеличения площади поверхности и объёма клетки и приближения их к шарообразной форме.

Финансирование: Работа выполнена в научно-образовательной лаборатории «Молекулярная генетика и биотехнология» в рамках программы развития ЯрГУ до 2030 г. (№ 123042800011-6), грант ЯрГУ № GL-2023-03.

Литература

1. Иванов А. О., Черепанов Г. О. Ископаемые низшие позвоночные. СПб.: СПбГУ. 2007. 228 с.
2. Иванова Н. Т. Атлас клеток крови рыб (сравнительная морфология и классификация форменных элементов крови рыб). М.: Легкая и пищевая промышленность. 1982. 184 с.
3. Исследование размерных характеристик и морфологических особенностей эритроцитов у некоторых черноморских рыб разного эволюционного положения и экологической специализации / Ю. А. Силкин, Е. Н. Силкина, В. Н. Черняева, А. Е. Василец // Вопросы ихтиологии. 2019. Т. 59. № 1. С. 87–93.
4. Кухарева Т. А. Клеточный состав крови и гемопоэтических органов у некоторых видов донных рыб (Севастопольская бухта, Чёрное море). Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, 2019. 150 с.
5. Кухарева Т. А., Солдатов А. А. Функциональная морфология эритроидных элементов крови *Neogobius melanostomus* P. в процессе клеточной дифференцировки // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. 2016. Т. 52. № 3. С. 233–238.
6. Лапирова Т. Б., Флерова Е. А. Характеристика иммунофизиологического статуса сенегальского полиптеруса (*Polypterus senegalus* Cuvier, 1829) // Биология внутренних вод. 2018. № 4. С. 100–106.
7. Солдатов А. А. Особенности организации и функционирования системы красной крови рыб // Журнал эволюционной биохимии и физиологии. 2005. Т. 41. № 3. С. 217–223.
8. Тимакова Т. К., Флерова Е. А., Заботкина Е. А. Методы световой и электронной микроскопии в биологии и ветеринарии: учебно-методическое пособие. Ярославль: ЯГСХА, 2014. 72 с.
9. Expression patterns and quantitative assessment of neurochemical markers in the lung of the gray bichir, *Polypterus senegalus* (Cuvier, 1829) / E. R. Lauriano, J. M. Icardo, D. Zaccone, M. Kuciel, L. Satora, A. Alesci, M. Alfa, G. Zaccone // Acta histochemica. 2015. Т. 117. № 8. С. 738–746.
10. Roduit N. J. MicroVision Image analysis toolbox for measuring and quantify in gcomponents of high-definition images. 2019 (<https://jmicrovision.github.io> Version 1.3.1.).

Adaptation of peripheral blood erythrocytes of *Polypterus senegalus* to short-term heat exposure

V. A. Tyutin, E. G. Evdokimov

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: victor.t.2002@mail.ru

The effect of temperature factor on the adaptive capacity of erythrocytes of *Polypterus senegalus* was studied. The number of red cells in peripheral blood, their dimensional characteristics, and morphometric parameters of erythrocytes were obtained by light microscopy. The study revealed that with increasing temperature the surface area and volume of blood cells increased and their shape approached a spherical shape.

Keywords: Polypteriformes; red blood cells; peripheral blood

Funding: The research was carried out in the scientific educational laboratory “Molecular genetics and biotechnology” under YarSU’s development program framework for 2030 (№ 123042800011-6), YarSU grant № GL-2023-03.

Физическое развитие школьников г. Шарья

Н. Н. Тятенкова, С. В. Пестрякова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: tyat@bk.ru

Физическое развитие детей – это один из важнейших критериев здоровья. Отклонения и нарушения в физическом развитии могут свидетельствовать о неблагоприятных условиях и образе жизни ребенка. Цель работы – оценить физическое развитие детей и подростков, проживающих в г. Шарья. Исследование проведено на учащиеся 1–10 классов г. Шарья Костромской области. Обследовано 449 мальчиков и 497 девочек. Антропометрические измерения детей и подростков проводили в ходе ежегодного профилактического осмотра по унифицированным методикам. Показатели физического развития оценивали с использованием центильных таблиц. Результаты исследования обработаны статистически. Среднегрупповые значения длины и массы тела у школьников г. Шарья во всех возрастных группах соответствовали возрастной норме. По результатам индивидуальной оценки к группе риска отнесены 11 % и 12 % детей, имеющих очень низкие и очень высокие значения длины тела и массы тела соответственно. У детей и подростков 7–17 лет увеличение длины и массы тела носило нелинейный характер. Ростовой скачок у мальчиков отмечен в 13–14 лет, у девочек – в 9–10 и 12–13 лет. Максимальная прибавка массы тела у мальчиков приходилась на 9–10 лет и 12–13 лет, у девочек – на 7–8 лет и 13–14 лет. В возрасте от 7 до 13 лет мальчики статистически значимо не отличались от девочек по значениям длины и массы тела.

Ключевые слова: дети; подростки; физическое развитие; масса тела; длина тела

Физическое развитие ребенка в каждый период жизни представляет собой комплекс морфофункциональных свойств, характеризующих возраст достигнутого биологического развития и физическую работоспособность детского организма. Это один из ведущих признаков здоровья [1]. Уровень физического развития населения во многом говорит о социальном благополучии в обществе. Отклонения и нарушения в физическом развитии могут свидетельствовать о неблагоприятных условиях и образе жизни ребенка и должны являться одним из критериев для определения уровня социального риска семей, требующих мер медико-социального воздействия [4]. Уровень физического развития современных детей и подростков обуславливает морфофункциональный статус будущего репродуктивного поколения, отражает климатогеографические и социально-экономические условия жизни в регионе [3].

Цель работы – оценить физическое развитие детей и подростков, проживающих в г. Шарья.

Материал и методы. Исследование проведено на детях и подростках, проживающих и обучающихся в средних общеобразовательных учреждениях г. Шарья Костромской области (учащиеся 1–10 классов в возрасте от 7 до 17 лет). Обследованим охвачено 946 человек (449 мальчиков и 497 девочек). Антропометрические измерения школьников проводили в ходе ежегодного профилактического осмотра с использованием унифицированных методик. Показатели физического развития оценивали с использованием центильных таблиц. Статистическая обработка материала проведена при помощи пакета прикладных программ Microsoft Excel 2019 и AtteStat 12.0.5. Данные представлены в виде средней арифметической величины (M), ошибки средней (m), среднего квадратического отклонения (σ), коэффициента вариации (CV , %). Для сравнения величин использовали критерий Манна-Уитни. Различия считали статистически значимыми при значениях $p < 0,05$.

Результаты. Длина тела – это наиболее стабильный показатель физического развития детей, отражающий системный процесс развития организма. Согласно полученным результатам, длину тела можно отнести к маловариабельным показателям, коэффициент вариации в разных возрастных группах менялся от 3,1 % до 6,3 %. Абсолютные значения длины тела закономерно увеличивались на протяжении всего периода наблюдений с $122,8 \pm 1,01$ см до $171,7 \pm 1,31$ см у мальчиков и с $123,2 \pm 0,96$ см до $163,6 \pm 0,87$ см у девочек (таблица 1). В группах, сформированных по половому признаку, значения длины тела с 7 до 13 лет включительно статистически значимо не различались, после 14 лет длина тела в группе мальчиков достоверно превышала таковую у девочек. Среднегрупповые значения длины тела у детей г. Шарья во всех возрастных группах оценивались как «средние». При этом дети г. Шарья ниже, чем их сверстники, проживающие в Ярославской области [2].

Оценка годовых изменений длины тела показала, что наибольший прирост (ростовой скачок) у мальчиков наблюдался в возрасте 13–14 лет, при этом длина тела увеличилась на 10,7 см, у девочек – в 9–10 и 12–13 лет, увеличение длины тела составило 6,7 см и 7,4 см соответственно. Согласно данным литературы, наиболее интенсивный темп роста мальчиков в длину происходит в 13–14 лет, когда длина тела прибавляется за год на 7–9 см, у девочек происходит интенсивное увеличение роста в 11–12 лет в среднем на 7 см [2]. За весь период наблюдения длина тела увеличилась у мальчиков и девочек на 34 % и 28 % соответственно.

Среднегрупповые значения длины тела

Возраст, лет	Мальчики			Девочки			Р-уровень*
	M ±m	σ	CV, %	M ±m	σ	CV, %	
7	122,8±1,01	4,04	3,3	123,2±0,96	3,83	3,1	0,851
8	128,1±0,76**	6,07	4,7	126,9±0,60**	4,77	3,8	0,222
9	134,3±0,82**	5,85	4,4	132,6±0,83**	6,30	4,8	0,122
10	139,3±0,95**	7,03	5,0	139,3±0,86**	6,96	5,0	0,977
11	145,1±0,91**	6,78	4,7	145,5±1,04**	7,87	5,4	0,919
12	151,0±1,44**	8,67	5,7	150,5±0,91**	6,72	4,5	0,887
13	159,7±1,45**	9,62	6,3	157,9±0,79**	5,80	3,6	0,648
14	170,4±1,38**	9,67	5,7	162,6±0,80**	5,61	3,5	0,001
15	172,0±1,12	6,93	4,0	162,8 ±1,01	6,54	4,0	0,001
16–17	171,7±1,31	8,36	4,9	163,6±0,87	5,45	3,3	0,001

* – статистически значимые различия между половыми группами,

** – статистически значимые межгодовые различия при p <0,05.

Распределение школьников по значениям длины тела приведено в таблице 2. Во всей выборке, независимо от возраста, 48 % мальчиков и 60 % девочек имели средний рост. Особое внимание необходимо уделять детям с очень низкими и очень высокими антропометрическими показателями. Очень высокий рост отмечен у 5,9 % мальчиков и 1,3 % девочек школьного возраста, очень низкие значения характерны для 2,2 % и 2,1 % соответственно. Среди детей 7 лет лица с очень низкой или очень высокой длиной тела не выявлены. С возрастом соотношение детей с различной длиной тела менялось. У мальчиков в 14 лет частота встречаемости лиц со средней длиной тела резко снижалась, а с ростом выше среднего значительно возрастала, достигая максимального значения (23 %). У девочек не отмечены такие резкие изменения.

Таблица 2

Распределение школьников по степени развития показателя (доля обследованных, %)

Показатель	Пол	Очень низкая	Низкая	Ниже среднего	Средняя	Выше среднего	Высокая	Очень высокая
Длина тела	М	2,2	6,1	12,8	47,9	18,4	6,8	5,9
	Д	2,1	8,7	16,3	59,6	9,0	3,1	1,3
Масса тела	М	2,3	5,7	12,1	47,7	18,7	7,2	6,2
	Д	2,2	8,8	16,1	59,1	9,2	3,3	1,3

Масса тела – это основной антропометрический показатель, отражающий степень развития костной и мышечной систем, внутренних органов, подкожной жировой клетчатки. Развитие массы тела зависит как от конституциональных особенностей ребенка, так и от внешних средовых факторов (питание, физические и психические нагрузки). Масса тела – более вариабельный показатель по сравнению с длиной тела. Коэффициент вариации в разных возрастных группах менялся от 12,5 % до 27,6 %. За весь период наблюдения среднегрупповые значения массы тела увеличились с 23,3±0,92 кг до 63,9±2,11 кг у мальчиков и с 24,3±0,91 кг до 55,0±1,43 кг у девочек. Статистически значимые ежегодные увеличения массы тела зарегистрированы до 14 лет в группе мальчиков и до 13 лет у девочек. Значимые различия между половыми группами отмечены начиная с 14-летнего возраста (табл. 3).

Оценка ростовых процессов показала, что наибольший прирост массы тела у мальчиков наблюдался в возрасте 7–8 и 12–13 лет, а у девочек – в возрасте 9–10 и 12–13 лет. За весь период масса тела у мальчиков и девочек увеличилась на 86 % и 100 % соответственно.

Индивидуальная оценка показала, что во всей выборке у 48 % мальчиков и 59 % девочек масса тела оценивалась как средняя. Среди обследованных детей значительная доля обладала очень высокой массой тела – 6,2 % мальчиков, 1,3 % девочек и выраженным дефицитом – 2,3 % и 2,2 % соответственно (табл. 3).

Анализ данных по возрастным группам показал, что в 7 лет школьники с очень низкой массой тела не выявлены, очень высокая масса встречалась в обеих половых группах (по 6,2 % в каждой группе). С возрастом доля лиц, имеющих избыточную массу тела, неуклонно росла, особенно среди мальчиков, достигая максимальной встречаемости в подростковом периоде.

Среднегрупповые значения массы тела у школьников 7–17 лет

Возраст, лет	Мальчики			Девочки			Р-уровень
	M ±m	σ	CV,%	M ±m	σ	CV,%	
7	23,3±0,92	3,68	15,8	24,3±0,91	3,65	15,0	0,366
8	28,1±0,67**	5,35	19,0	28,1 ±0,97**	7,73	27,6	0,432
9	31,6±0,95**	6,77	21,4	30,4±0,79**	5,97	19,7	0,498
10	35,8±1,14**	8,46	23,7	36,2±1,19**	9,56	26,4	0,924
11	39,6±1,43**	10,57	26,7	38,2±0,95	7,17	18,7	0,998
12	44,1±1,66**	9,96	22,6	42,9±1,20**	8,93	20,8	0,808
13	51,2±1,81**	12,03	23,5	51,4±1,52**	11,16	21,7	0,892
14	60,7±1,95**	13,67	22,5	52,3±0,94	6,55	12,5	0,001
15	63,6±2,05	12,62	19,8	57,5±2,08	13,51	23,5	0,007
16–17	63,9±2,11	13,52	21,2	55,0±1,43	8,94	16,3	0,001

** статистически значимое межгодовое различие при $p < 0,05$.

Заключение. Среднегрупповые значения длины и массы тела у школьников г. Шарья во всех возрастных группах соответствуют возрастной норме. По результатам индивидуальной оценки к группе риска отнесено 11 % и 12 % детей, имеющих очень низкие и очень высокие значения длины тела и массы тела соответственно. У детей и подростков 7–17 лет увеличение длины и массы тела носило нелинейный характер. Ростовой скачок у мальчиков наблюдался в 13–14 лет, у девочек – в 9–10 и 12–13 лет. Максимальная прибавка массы тела у мальчиков приходилась на 9–10 и 12–13 лет, у девочек – на 7–8 и 13–14 лет. В возрасте от 7 до 13 лет мальчики статистически значимо не отличались от девочек по значениям длины и массы тела.

Литература

1. Кучма В. Р. Гигиена детей и подростков. М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. 528 с.
2. Кучма В. Р., Скоблинова Н. А., Милушкина О. Ю. Физическое развитие детей и подростков Российской Федерации. Вып. VII. М.: Литтерра, 2019. 176 с.
3. Соколов А. Я., Гречкина Л. И. Тенденции физического развития школьников северо-востока России за последние 25 лет // Экология человека. 2005. № 7. С. 40.
4. Чепурная С. Г. Физическое развитие и здоровье // Актуальные вопросы развития профессионализма педагогов в современных условиях. Материалы Международной электронной научно-практической конференции / Под ред. А. И. Чернышева, Т. Б. Волобуевой, Ю. А. Романенко. 2017. С. 336–339.

Physical development of schoolchildren in Sharya

N. N. Tyatenkova, S. V. Pestryakova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: tyat@bk.ru

Physical development of children is one of the most important criteria of health. Deviations and disorders in physical development may indicate unfavorable conditions and lifestyle of the child. The purpose of the work: to assess the physical development of children and adolescents living in Sharya. The study was conducted on students of grades 1–10 in Sharya, Kostroma region. 449 boys and 497 girls were examined. Anthropometric measurements of children and adolescents were carried out during an annual preventive examination according to unified methods. Indicators of physical development were evaluated using centile tables. The results of the study were processed statistically. The average group values of body length and weight in schoolchildren of Sharya in all age groups corresponded to the age norm. According to the results of an individual assessment, 11 % and 12 % of children with very low and very high values of body length and body weight, respectively, were assigned to the risk group. In children and adolescents aged 7–17 years, the increase in body length and weight was nonlinear. The growth jump in boys was noted at 13–14 years, in girls – at 9–10 and 12–13 years. The maximum increase in body weight in boys was at 9–10 years and 12–13 years, in girls – at 7–8 years and 13–14 years. At the age of 7 to 13 years, boys did not differ statistically significantly from girls in terms of length and body weight.

Keywords: children; teenagers; physical development; body weight; body length

МОРФОЛОГИЯ,
БИОЭЛЕМЕНТОЛОГИЯ
И ГЕНЕТИЧЕСКАЯ
ТОКСИКОЛОГИЯ

Микроэлементный статус школьников, проживающих в условиях промышленного города Ярославля

А. В. Еремейшвили, Е. А. Макарова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: ave@uniyar.ac.ru

Целью данного исследования является определение микроэлементного статуса школьников в возрасте 16–18 лет, проживающих в условиях техногенной и антропогенной нагрузки на окружающую среду на примере Фрунзенского района г. Ярославля. В ходе исследования были собраны пробы волос в качестве биосубстратов, а также объекты окружающей среды (почва, водопроводная вода). Анализ проводился с использованием метода инверсионной вольтамперометрии. В результате исследования были получены данные о количественном и качественном составе микроэлементов в биосубстратах школьников (16–18 лет) Фрунзенского района г. Ярославля, а также объектов окружающей среды.

Ключевые слова: микроэлементы; цинк; кадмий; свинец; медь; тяжелые металлы; биосубстраты; вода; почва

Введение. Одним из важнейших и обязательных условий для нормального функционирования является стабильность химического состава в организме человека. Большой риск для здоровья представляет дисбаланс химических элементов в окружающей среде и впоследствии в биосубстратах человека. Особенно значительную роль при этом играют тяжелые металлы [1].

Многие тяжёлые металлы, такие как железо, медь, цинк, участвуют в биологических процессах, в определённых количествах являются необходимыми микроэлементами для нормального функционирования растений, животных и человека. При этом тяжёлые металлы и их соединения способны накапливаться в тканях и оказывать отрицательное влияние на все системы организма, тем самым вызывая различные заболевания [1; 2].

Появление тяжёлых металлов в окружающей среде носит как техногенный, так и антропогенный характер. Они обладают хорошей растворимостью, что способствует их миграции в природных водах [3].

Целью данного исследования является определение микроэлементного статуса (Cu, Zn, Pb, Cd) школьников в возрасте 16–18 лет, проживающих в определенных условиях промышленного города Ярославля.

Материалы и методы исследования. Исследования проводилось в период с 2021 по 2022 гг. В качестве исследуемых были выбраны школьники Фрунзенского района г. Ярославля в возрасте 16–18 лет. Общее количество обследованных школьников составило 46 человек, в том числе 23 девушки и 23 юноши.

В качестве биосубстратов для исследования были выбраны волосы, так как они отражают метаболизм клеток и при этом являются второй по порядку метаболической активной тканью, уступая первое место лишь красному костному мозгу. Отбор и обработка проб осуществлялись в соответствии с методическими указаниями [4]. Пряди для анализа длиной 3–4 сантиметра состригались максимально близко к корню затылочной области из разных мест, а затем подвергались последующей обработке.

В процессе анкетирования учащихся осуществлялся сбор информации, где они указывали свои данные, такие как пол, возраст, рост, вес, прием лекарств и витаминно-минеральных добавок, наличие хронических заболеваний, вредных привычек (курение) и частота ОРВИ в год. Кроме проб волос, были взяты пробы воды и почвы.

Отбор проб воды проводился в соответствии с требованиями ГОСТ 51593 – 2000 «Вода питьевая. Отбор проб» от 01.07.2001.

Отбор почвы проводился в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.4.02-2017 «Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» от 01.01.2019.

Для исследования использовали метод инверсионной вольтамперометрии, позволяющий определить концентрации переходных металлов от 0,001 мг/кг в пробе. Концентрации металлов определяли методом добавок.

Статистическая обработка цифровых данных с использованием методов параметрической и непараметрической статистики проводилась с помощью пакета программ Microsoft Office Excel 2007, Statistica 10. Нормальность распределения признаков проверена с помощью тестов Шапиро-Уилка и Колмогорова-Смирнова. Рассчитывались среднее значение (M), стандартная ошибка (m), медиана (Me), интерквартильная широта – расстояние между 25 и 75 квартилями (q25-q75), минимальное и максимальное значе-

ние признака в выборке (Min, Max). Для оценки достоверности различий применялся непараметрический параметр Манна-Уитни. Различия считались достоверными при $p < 0,05$. Для выявления связи между исследуемыми признаками проводился корреляционный анализ (с расчетом коэффициента корреляции Спирмена).

Результаты и обсуждения. В ходе исследования проанализирован количественный и качественный состав микроэлементов (Zn, Cd, Pb, Cu) в волосах исследуемых школьников. Концентрации микроэлементов сравнивались с общепринятой абсолютной нормой и биологически допустимыми границами [2; 5].

Таблица 1

Содержание микроэлементов в волосах обследованных школьников, мг/кг

Содержание микроэлементов в волосах людей, мг/кг	Микроэлементы			
	Zn	Cu	Pb	Cd
Абсолютная норма	71 – 153	7,68 – 11,3	0,56 – 2,8	0,05 – 0,31
БДГ	44 – 196	6,42 – 14,00	0,15 – 5,00	0,00 – 0,48
Девушки Me \pm m	104,578 \pm 26,746	9,630 \pm 2,593	1,267 \pm 0,668	0,152 \pm 0,106
Юноши Me \pm m	114,183 \pm 32,338	9,255 \pm 2,626	1,725 \pm 0,774	0,189 \pm 0,089

Примечание: Me \pm m – медиана \pm стандартная ошибка.

По нашим данным, содержание (концентрация) исследуемых элементов (Zn, Cu, Pb, Cd) в волосах юношей и девушек (16–18 лет) не выходит за рамки установленной абсолютной нормы. При этом концентрация цинка значительно больше у юношей (114,183 \pm 32,338), чем у девушек (104,578 \pm 26,746) (табл. 1). Содержание меди и кадмия находится в пределах биологически допустимых границ и незначительно отличаются у юношей и девушек. При этом содержание свинца и кадмия превышает норму у юношей, что может быть связано с вредными привычками (курение).

Важнейшей особенностью функционирования химических элементов в организме является их взаимодействие друг с другом; часто это взаимодействие проявляется в виде синергических или антагонистических эффектов [6; 7].

В ходе исследования также была выявлена статистическая взаимосвязь между Zn и Cu, а также между Zn и Pb:

1. Увеличение концентрации цинка сопровождается снижением содержания меди в организме ($r = -0,6474$; $p < 0,05$). Медь и цинк являются антагонистами и конкурируют за всасывание в кишечнике. Усиленный прием цинка может привести к дефициту меди. С другой стороны, в умеренных физиологических дозах цинк повышает усвоение меди. В свою очередь, медь может тормозить абсорбцию цинка в организме, что подтверждается литературными данными [6].

2. Увеличение концентрации цинка сопровождается снижением содержания свинца в организме ($r = -0,6268$; $p < 0,05$). Обмен свинца в организме зависит от влияния других микроэлементов, близких к Pb по физико-химическим свойствам, в число которых входит цинк. Абсорбция свинца снижается при достаточной концентрации цинка и наоборот, что подтверждается литературными данными [Там же].

Тяжелые металлы из сигаретного дыма способны оседать и накапливаться в организме курящих людей. Проводилось анкетирование наличия вредных привычек (курение) у школьников исследуемой группы, на его основе была изучена зависимость микроэлементного состава организма исследуемых от влияния активного курения (табл.2).

Таблица 2

Содержание микроэлементов в волосах курящих и некурящих людей, мг/кг

Микроэлементы	Содержание в волосах, мг/кг	
	Курящие, Me \pm m	Некурящие, Me \pm m
Zn	110,388 \pm 29,041	107,537 \pm 31,535
Cu	9,441 \pm 2,604	9,286 \pm 2,620
Pb	2,013 \pm 0,635	1,123 \pm 0,394
Cd	0,247 \pm 0,080	0,112 \pm 0,055

Примечание: Me \pm m – медиана \pm стандартная ошибка. Различия достоверны ($p < 0,05$) для Pb и Cd.

В результате исследования выявлено (табл. 2), что содержание свинца в биосубстратах курящих достоверно выше ($2,013 \pm 0,635$ мг/кг), чем у некурящих школьников ($1,123 \pm 0,394$ мг/кг).

Опасность свинца для человека определяется его значительной токсичностью и способностью накапливаться в организме. Сигареты содержат значительное количество этого токсичного элемента. При выкуривании 20 сигарет в день, по примерной оценке ВОЗ, в организм человека поступает от 1 до 5 мг свинца.

Использование инсектицидов, содержащих в своем составе соли свинца, на полях для выращивания табака может быть причиной его высокого содержания в листьях растения, а следовательно, табачный дым может являться одним из источников свинца для человека при активном и пассивном курении [7; 8]. В наших исследованиях (табл. 2) концентрация кадмия у курящих ($0,247 \pm 0,080$ мг/кг) достоверно выше ($p < 0,05$), чем у некурящих школьников ($0,112 \pm 0,055$ мг/кг).

Кадмий выделяется в окружающую среду при сжигании органического топлива и отходов, применении суперфосфатных удобрений и кадмий содержащих пестицидов (24, 38) и т. д. Табачные растения, произрастая на данных территориях, поглощают кадмий и накапливают его в своих тканях.

Организмом кадмий усваивается в большей степени, поступая через легочные пути с загрязненным воздухом (10–50 %). Выкуривание всего одной сигареты увеличивает поступление кадмия в организм на 0,1 мкг, что существенно повышает риск интоксикации кадмием. Сигареты содержат 2,0 мкг кадмия. Как следствие, курение оказывает достоверное влияние на повышение концентрации металла в организме [Там же].

Дефицит или избыток (дисбаланс) определенного микроэлемента может отрицательно влиять на состояние здоровья человека и способствовать возникновению некоторых заболеваний. В ходе анкетирования была собрана информация о частоте ОРВИ в год у каждого исследуемого школьника. Для проведения границы между часто болеющими и редко болеющими людьми основывались на данных специальной литературы [9].

В дальнейшем сравнивалось содержания микроэлементов в волосах часто болеющих (ЧБЛ) и редко болеющих исследуемых (РБЛ). Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3

Содержание микроэлементов в волосах часто и редко болеющих людей, мг/кг

Микроэлементы	Содержание в волосах, мг/кг	
	Часто болеющие, Me \pm m	Редко болеющие, Me \pm m
Zn	84,578 \pm 26,447	120,400 \pm 23,945
Cu	11,828 \pm 2,436	8,106 \pm 2,318
Pb	1,850 \pm 0,700	1,214 \pm 0,661
Cd	0,189 \pm 0,107	0,155 \pm 0,091

Примечание: Me \pm m – медиана \pm стандартная ошибка. Различия достоверны ($p < 0,05$) для Zn.

Содержание цинка у часто болеющих достоверно ниже ($84,578 \pm 26,447$ мг/кг), чем у редко болеющих школьников ($120,400 \pm 23,945$ мг/кг).

Цинк участвует в формировании Т-клеточного иммунитета. Цинк является кофактором большой группы ферментов, участвующих в белковом и других видах обмена, поэтому он необходим для нормального протекания многих биохимических процессов. В экспериментах *in vivo* при дефиците цинка показано снижение выработки антител и числа лимфоцитов в крови.

Цинк является одним из наиболее важных элементов в иммунном ответе, поэтому недостаток данного микроэлемента приводит к снижению сопротивляемости организма к простудным и инфекционным заболеваниям [6; 7].

Кроме проб волос, были взяты пробы воды и почвы. Это позволяло выяснить, есть ли закономерность между содержанием тяжелых металлов в воде, почве и биосубстратах исследованной группы людей.

Качество питьевой воды оценивалось в соответствии с требованиями ГОСТ Р 512 32-98 от 01.07.1999 г. и СанПиН 2.1.4.10.74-01 от 01.01.2002 г. Результаты представлены в табл. 4.

Качественный и количественный состав почв оценивался в соответствии с требованиями СанПиН 1.2.3685-21. Результаты представлены в таблице 5.

Содержание тяжелых металлов в водопроводной воде, мг/л

МЭ	Zn ПДК – 5 мг/л	Cd ПДК – 0,001 мг/л	Pb ПДК – 0,03 мг/л	Cu ПДК – 1 мг/л
Содержание в воде, мг/л	0,458 ± 0,121	0,000 ± 0,000	0,002 ± 0,002	0,036 ± 0,019

Таблица 5

Содержание тяжелых металлов в почве, мг/кг

МЭ	Zn ПДК – 23 мг/кг	Cu ПДК – 3 мг/кг	Pb ПДК – 6 мг/кг	Cd ПДК – 1 мг/кг
Содержание в почвах, мг/кг	8,760 ± 0,343	2,794 ± 0,108	4,216 ± 0,518	0,093 ± 0,005

Исходя из полученных данных, содержание тяжелых металлов в воде и почве не превышает нормы ПДК. Влияние содержания микроэлементов в воде и почве на состояние здоровья исследуемой группы людей не прослеживается.

Таким образом, в данной работе проведена комплексная оценка содержания цинка, меди, свинца и кадмия в волосах детей школьного возраста, проживающих в промышленном городе, выявлено взаимное влияние исследованных тяжелых металлов на концентрацию друг друга, определен вклад ряда экзогенных факторов на микроэлементный статус детей. Полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего мониторинга состояния окружающей среды и здоровья населения.

Литература

1. Москалев Ю. И. Минеральный обмен. М.: Медицина, 1985. 295 с.
2. Давыдов Б. И., Рудаева Е. Г., Звягина Е. В. Состояние здоровья детей и подростков в регионе экологического неблагополучия // *Здравоохранение РФ*. 2015. № 6. С. 43–44.
3. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // *Астраханский вестник экологического образования*. 2013. № 1. С. 184.
4. Скальный А. В. Микроэлементозы человека: гигиеническая диагностика и коррекция // *Микроэлементы в медицине*. 2000. № 1. С. 2–8.
5. Еремейшвили А. В., Бакаева Е. А., Фираго А. Л. Особенности содержания микроэлементов в биосубстратах детей (1–3 лет) в условиях антропогенной нагрузки / А. В. Еремейшвили // *Гигиена и санитария*. 2012. № 2. С. 20–22.
6. Скальный А. В. Установление границ допустимого содержания химических элементов в волосах детей с применением центильных шкал // *Вестник Санкт-Петербургской медицинской академии имени И. И. Мечникова*. 2002. № 1-2. С. 62–65.
7. Скальный А. В. Элементный статус детского населения северо-западного федерального округа России // *Микроэлементы в медицине*. М.: Медицина, 2012. Т. 13. Вып. 2. С. 29.
8. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова. М.: Медицина, 1991. 496 с.
9. Баранов А. А. Здоровье детей России: научные и организационные приоритеты // *Педиатрия*, 1999. Вып. 2-15. № 3. С. 4–6.

Microelement status of schoolchildren living in the conditions of the industrial city of Yaroslavl

A. V. Yeremeishvili, E. A. Makarova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: ave@uniyar.ac.ru

The purpose of this study is to determine the trace element status of schoolchildren aged 16–18 years living in the Frunzensky district of Yaroslavl, based on the content of heavy metals in their biosubstrates (hair). The object of research is hair, soil, tap water. During the study, hair samples were collected as biosubstrates, as well as environmental objects (soil, tap water). The analysis was carried out using the method of inversion voltammetry. As a result of the work, data were obtained on the quantitative and qualitative trace element composition of the hair of residents of the Frunzensky district of Yaroslavl aged 16–18 years, as well as environmental objects.

Keywords: trace elements; zinc; cadmium; lead; copper; heavy metals; biosubstrates

Особенности морфологии черепа у малой лесной мыши на территории Костромской области

А. С. Климова¹, М. В. Сиротина^{1,2}

¹Костромской государственный университет,
ул. Дзержинского, 17, Кострома, 156005

²Государственный природный заповедник «Кологривский лес» имени М. Г. Сеницына
ул. Центральная, 15, Кологрив, 157440

E-mail: Klimova.A.S.ecology@yandex.ru

В рамках комплексного мониторинга природных и антропогенно трансформированных экосистем Костромской области, а также с целью диагностики степени оптимальности условий для существования популяций малой лесной мыши рассмотрены особенности метрических и неметрических признаков черепа особей данного вида. В ходе исследования отмечается относительно высокая стабильность развития грызунов, обитающих на территории биосферного резервата «Кологривский лес» и Костромского лесничества ОПХ «Минское». По краниальным признакам половой диморфизм выражен незначительно. Установлена сильная корреляция некоторых краниометрических признаков, характеризующих специфику питания, от возрастной структуры популяции, среднего количества осадков и средней температуры воздуха. Кроме того, выявлены корреляционные связи между массой тела особей и промерами черепа.

Ключевые слова: малая лесная мышь; краниометрические признаки; изменчивость; биосферный резерват; Костромское лесничество

При изучении адаптивной изменчивости мышевидных грызунов используются интегральные показатели состояния популяций, в частности, на уровне морфометрии черепа. Изменчивость краниометрических показателей популяции представляет собой результат продолжительных по времени ответных реакций грызунов на постоянно меняющиеся внешние условия окружающей среды и, кроме того, зависит от географической, биотопической приуроченности и таких факторов, как характер питания, уровень влажности и другие [4]. Выявление закономерностей изменчивости данных признаков и степени стабильности онтогенетического развития особей в популяциях микромамаллий позволяет эффективно осуществлять мониторинг состояния природных и антропогенно трансформированных экосистем [8]. В настоящей работе исследованы особенности краниометрических признаков одного из субдоминантных видов бореально-неморальных и бореальных ельников подзоны южной тайги – *Apodemus uralensis* Pallas. В работе использован материал, полученный при мониторинговых исследованиях популяционной организации фоновых видов мышевидных грызунов на территории государственного природного заповедника «Кологривский лес» им. М. Г. Сеницына в летний период 2012–2022 гг., а также на территории Костромского лесничества ОПХ «Минское» (кварталы 1, 2 и 4) в период 2021–2022 гг. Изучены краниальные признаки 84 особей данного вида. Отлов грызунов проведен с помощью давилок и живоловок методом ловушко-линий. В качестве приманки использованы кусочки белого и чёрного хлеба, смоченные растительным маслом [9]. При исследовании состояния популяций использованы методы краниометрии и краниоскопии, а также метод оценки экологического состояния популяций по показателям флуктуирующей асимметрии билатерально расположенных краниологических признаков [6]. Возраст и онтогенетические этапы развития грызунов определены по торцевой альвеолярной поверхности и индексу зуба с учетом генеративного состояния и сезона рождения [3]. Обработка материала проведена с использованием статистических методов с применением пакета программ Microsoft Office Excel и Statistica 10 [7]. В ходе настоящего исследования установлено, что средние значения краниометрических признаков особей популяций вида *Apodemus uralensis*, обитающих на территории Костромской области, находятся в пределах референтных значений [1]. Половой диморфизм по краниальным мерным признакам выражен незначительно (табл. 1).

В популяции, обитающей на территории биосферного резервата, установлены достоверные гендерные различия только по двум краниальным признакам: «наибольшая длина черепа» и «ширина барабанной камеры». Значения данных линейных параметров у самок выше в 1,1 раза по сравнению с самцами ($p < 0,05$). В популяции грызунов, обитающей на территории Костромского лесничества ОПХ «Минское», наблюдается статистически достоверная половая детерминация по шести краниальным признакам. «Наибольшая длина черепа», «кондилобазальная длина черепа» и «длина мозговой части черепа» больше у самок в 1,1 раза по сравнению с самцами при уровне значимости различий $p < 0,01$, «длина барабанной камеры» – при $p < 0,05$. «Длина верхней диастемы» и «длина лба» выше у самок в 1,3 раза, чем у самцов ($p < 0,01$). Дискриминантный анализ линейных промеров черепа популяций *Apodemus uralensis*, обитающих на кологривском участке и в Костромском лесничестве, позволил установить с высокой степенью достовер-

ности различия между популяциями по 4 краниометрическим показателям из 17, по которым проводились замеры ($F=38,70$, $p<0,001$).

Таблица 1

Значения краниометрических признаков популяций *Apodemus uralensis* на территории Кологривского леса и Костромского лесничества

Признаки черепа	Пол	Биосферный резерват «Кологривский лес»			Костромское лесничество ОПХ «Минское»		
		$\bar{X} \pm S_x$, мм	C_v , %	$t_{\text{♂/♀}}$	$\bar{X} \pm S_x$, мм	C_v , %	$t_{\text{♂/♀}}$
Наибольшая длина черепа (Glс)	♂♂	20,96±0,41	6,76	2,245*	22,02±0,39	4,33	3,070**
	♀♀	22,50±0,55	5,50		24,04±0,53	5,40	
Кондилобазальная длина черепа (Cbl)	♂♂	20,20±0,76	5,76	0,077	19,48±0,30	3,83	2,911**
	♀♀	20,12±0,70	7,76		20,80±0,34	4,02	
Длина лицевой части черепа (Fac)	♂♂	11,03±0,26	8,19	0,094	10,78±0,12	2,66	1,907
	♀♀	11,09±0,58	12,91		11,54±0,38	8,00	
Длина мозговой части черепа (Br)	♂♂	9,18±0,21	7,69	0,214	7,88±0,22	6,92	2,892**
	♀♀	9,26±0,31	7,45		8,74±0,20	5,58	
Межглазничная ширина (lob)	♂♂	5,10±0,24	10,78	0,819	4,38±0,12	6,93	1,387
	♀♀	4,89±0,09	4,13		4,18±0,08	4,60	
Длина верхней диастемы (D1)	♂♂	6,39±0,24	9,44	1,352	5,10±0,19	9,30	5,160**
	♀♀	6,78±0,16	5,73		6,60±0,22	8,11	
Длина верхнего зубного ряда (Lm1–3)	♂♂	3,04±0,10	7,10	1,436	3,20±0,11	8,56	1,470
	♀♀	3,44±0,26	13,27		3,40±0,08	5,50	
Скуловая ширина (Zyg)	♂♂	11,41±0,71	8,96	0,012	10,72±0,14	3,19	1,352
	♀♀	11,42±0,49	10,51		11,18±0,31	6,76	
Затылочная ширина (Bcra)	♂♂	9,52±0,26	6,75	0,299	7,70±0,15	4,86	0,310
	♀♀	9,41±0,26	5,45		7,78±0,21	6,67	
Ширина между надглазничными вырезками (Is)	♂♂	4,85±0,22	11,13	1,370	5,00±0,06	2,83	0,400
	♀♀	4,50±0,13	7,01		5,04±0,08	4,11	
Длина лба (L)	♂♂	6,05±0,34	13,00	0,081	5,12±0,15	5,70	6,663**
	♀♀	6,09±0,36	11,26		6,40±0,12	6,30	
Сочленовная длина нижней челюсти (Lmd)	♂♂	12,57±0,33	6,86	0,426	13,48±0,23	4,24	1,270
	♀♀	12,76±0,30	5,79		13,96±0,30	5,18	
Длина нижней диастемы (D2)	♂♂	3,10±0,13	9,59	1,621	3,00±0,06	4,71	1,302
	♀♀	3,46±0,18	10,53		3,12±0,07	5,73	
Максимальная высота нижней челюсти (Hmd)	♂♂	5,81±0,27	11,44	0,546	5,38±0,21	9,42	1,818
	♀♀	5,62±0,22	8,83		5,86±0,16	6,78	
Длина нижнего зубного ряда (Lm1–3)	♂♂	3,54±0,26	11,32	1,230	3,20±0,11	8,56	1,470
	♀♀	3,22±0,01	10,61		3,40±0,08	5,50	
Ширина барабанной камеры (Bbull)	♂♂	4,14±0,24	14,24	2,195*	4,24±0,18	10,63	0,374
	♀♀	4,75±0,14	6,26		4,33±0,16	9,13	
Длина барабанной камеры (Lbull)	♂♂	3,72±0,22	14,91	1,409	2,78±0,08	6,92	2,425*
	♀♀	4,20±0,26	12,17		2,98±0,02	1,68	

Примечание. *различия достоверны по показателям между самцами и самками в популяции при $p<0,05$; **различия достоверны при $p<0,01$.

Наибольший вклад в дифференциацию исследуемых популяций вносят признаки, характеризующие изменчивость «сочленовной длины нижней челюсти» ($W\lambda=0,276$, $F=44,54$, $p=0,001$), «длины мозговой части черепа» ($W\lambda=0,777$, $F=4,89$, $p=0,04$), «длины барабанной камеры» ($W\lambda=0,554$, $F=13,69$, $p=0,002$) и «межглазничной ширины» ($W\lambda=0,691$, $F=7,59$, $p=0,01$). Морфологически данный результат может быть выражен

в укреплении костей и усилении мускулатуры черепа, связанных с особенностями специализации питания. Так, на территории биосферного резервата череп грызунов имеет тенденцию к сужению роstralной и расширению затылочной части, что характеризует зеленоядный тип питания, в то время как на территории Костромского лесничества ОПХ «Минское» у грызунов затылочная часть уже, а роstralная часть шире, что характерно для семеноядного типа питания [5] и обусловлено наличием сельскохозяйственных полей с зерновыми культурами рядом с исследованными участками. Кроме того, пропорции черепа грызунов в ряде лет также могут претерпевать незначительные динамические изменения, обусловленные половозрастной структурой популяции, ее численностью, погодно климатическими условиями, составом и доступностью кормовых ресурсов. Влияние некоторых биотических и абиотических факторов на изменчивость краниометрических индексов черепа *Apodemus uralensis* на территории биосферного резервата «Кологривский лес» в период 2012–2022 гг. рассмотрено в табл. 2.

Таблица 2

Влияние некоторых биотических и абиотических факторов на изменчивость краниометрических индексов *Apodemus uralensis* на территории биосферного резервата

Индексы черепа	Факторы				
	Численность популяции, экз./100 ловушко-суток	Средняя масса тела особей, г	Возрастная структура, доли	Средняя температура воздуха (июнь), °С	Среднее количество осадков (июнь), мм
Cbl/Zyg	0,25	0,36	0,77	-0,56	-0,22
Lmd/Cbl	0,23	-0,35	-0,16	0,54	-0,54
Iob/Cbl	-0,07	0,09	0,22	0,11	0,01
Iob/Zyg	0,03	0,18	0,42	-0,08	-0,08
Lbull/Cbl	0,08	-0,21	-0,45	0,22	-0,01
Lm1–3/Cbl	-0,54	-0,51	-0,59	0,54	0,78
D1/Cbl	0,45	0,22	0,25	0,11	-0,27
D1/Lm1–3	0,53	0,33	0,38	-0,07	-0,45
Lm1–3/Cbl	-0,58	-0,77	-0,66	0,78	0,29
Vcra/Cbl	-0,54	-0,54	-0,83	0,62	0,35
Lm1–3/Lmd	-0,34	0,26	-0,03	-0,44	-0,66

Примечание. Коэффициент корреляции вычислен по Пирсону. Доверительный интервал – 0,95. Жирным шрифтом выделены наиболее сильные корреляции.

У *Apodemus uralensis* выявлена достоверная корреляция исследуемых параметров черепа, характеризующих специфичность питания, от погодно-климатических условий. А именно установлена сильная прямая корреляционная связь «индекса Lm_{1-3}/Cbl » от среднего количества осадков и «индекса Lm_{1-3}/Cbl » от средней температуры воздуха, что связано с особенностями состава корма и возможностью его добычи. Данная тенденция позволяет предположить рост «зеленоядности» и снижение «семеноядности» среди грызунов данного вида в период увеличения среднего количества осадков и средней температуры воздуха и наоборот. Кроме того, установлены сильная обратная корреляционная связь между массой тела особей и «индексом Lm_{1-3}/Cbl », прямая статистически значимая зависимость «индекса Cbl/Zyg» от возрастной структуры популяции и обратная – для «индекса Vcra/Cbl».

Далее для диагностики степени оптимальности условий для существования популяций *Apodemus uralensis* проведен анализ числа и расположения отверстий, связанных с выходом кровеносных сосудов и нервов. Среднее значение уровня флуктуирующей асимметрии популяции, обитающей на территории Кологривского заповедника, составляет $0,35 \pm 0,04$ ($C_v=11,96$), на территории ОПХ «Минское» – $0,32 \pm 0,01$ ($C_v=3,13$). Средняя частота асимметричного проявления признака соответствует 1 баллу по пятибалльной шкале стабильности развития для млекопитающих [2].

Соответственно, рассматриваемые экосистемы в течение всего периода исследования являются «оптимальными» для процесса устойчивого онтогенетического развития особей популяций *Apodemus uralensis*. Следует отметить, что относительно невысокий уровень флуктуирующей асимметрии в популяции, обитающей на территории Костромского лесничества, можно объяснить незначительным уровнем антропогенной трансформации окружающей среды и возможной популяционной адаптацией данных грызунов в связи с их длительным обитанием на данной территории.

При оценке влияния плотности популяции, а также погоднo-климатических факторов на значения неметрических признаков черепа установлена прямая корреляция между показателями флуктуирующей асимметрии и значениями среднего количества осадков в периоды исследований (коэффициент корреляции составляет 0,64), обратная корреляционная связь со средней температурой воздуха (коэффициент корреляции составляет -0,56). Достоверной корреляции неметрических признаков от плотности популяции не установлено.

Таким образом, проведены комплексные исследования краниометрических признаков популяций *Apodemus uralensis* на территории биосферного резервата «Кологривский лес» и Костромского лесничества ОПХ «Минское». Показана целесообразность использования методов краниометрии и определения величин флуктуирующей асимметрии билатеральных морфологических признаков черепа для диагностики степени оптимальности условий существования популяций данного вида, а также для оценки состояния среды в комплексных программах биологического мониторинга. В период исследований установлены незначительные изменения краниометрических признаков, обусловленные изменениями биотической и абиотической среды. При этом отмечается относительно высокая стабильность развития исследуемых популяций на рассматриваемых территориях.

Литература

1. Климова А. С., Сиротина М. В. Некоторые особенности популяционной организации мышевидных грызунов на территории ООПТ «Кологривский лес» и Костромского лесничества ОПХ «Минское» // Вклад особо охраняемых природных территорий в экологическую устойчивость регионов: современное состояние и перспективы. Материалы II всерос. (с междунар. уч.) конф., приуроченной к 15-летию создания заповедника «Кологривский лес» / Отв. ред. А. В. Лебедев. Кологрив: Государственный заповедник «Кологривский лес», 2021. С. 238–243.
2. Об утверждении Методических рекомендаций по выполнению оценки качества среды по состоянию живых существ: распоряжение Министерства природных ресурсов и экологии РФ от 16.10.2003 № 460-р // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов: сайт. URL: <https://docs.cntd.ru/document/901879474>.
3. Оленев Г. В. Определение возраста цикломорфных грызунов, функционально-онтогенетическая детерминированность, экологические аспекты // Экология. 2009. № 2. С. 102–115.
4. Пантелеев П. А., Терехина А. Н., Варшавский А. А. Экогеографическая изменчивость грызунов / Отв. ред. В. Н. Большаков. М.: Наука, 1990. 373 с.
5. Размеры и пропорции черепа западно-палеарктических лесных мышей (*Sylvaemus*, *Muridae*, *Rodentia*) Восточной Европы. 2. Внутривидовые различия / Н. М. Окулова, А. С. Богданов, М. И. Баскевич, В. Н. Орлов, Ю. В. Попова, Н. В. Антонец, Л. А. Лавренченко // Зоологический журнал. 2018. Т. 97. № 12. С. 1544–1556.
6. Тимошкина О. А. Методы полевых исследований мелких млекопитающих: методические указания. Красноярск: Красноярский государственный аграрный университет, 2012. 20 с.
7. Усманов Р. Р. Статистическая обработка данных агрономических исследований в программе “Statistica”: учебно-методическое пособие. М.: РГАУ-МСХА имени К. А. Тимирязева, 2020. 177 с.
8. Ontogenesis and population: evaluation of developmental stability in natural populations / V. M. Zakharov, N. P. Zhdanova, E. F. Kirik, F. N. Shkil // Russian Journal of Developmental Biology. 2001. Vol. 32. № 6. P. 336–351.
9. Sheftel B. I. Methods for estimating the abundance of small mammals // Russian Journal of Ecosystem Ecology. 2018. Vol. 3 (3). P. 1.

Features of skull morphology in a small forest mouse in the Kostroma region

A. S. Klimova¹, M. V. Sirotina^{1,2}

¹Kostroma State University,

17 Dzerzhinskiy str., Kostroma, 156005

²M. G. Sinitsyn State Natural Reserve “Kologrivsky Les”,

15 Tsentralnaya str., Kologriv, 157440

E-mail: Klimova.A.S.ecology@yandex.ru

As part of the comprehensive monitoring of natural and anthropogenically transformed ecosystems of the Kostroma region, as well as in order to diagnose the degree of optimality of conditions for the existence of populations of small forest mouse, the signs of metric and non-metric signs of the skull of individuals of this species are considered. The study notes a relatively high stability of the development of rodents living on the territory of the biosphere reserve “Kologrivsky Les” and of the Minskoe forestry in Kostroma region. According to cranial signs, sexual dimorphism is expressed slightly. A strong correlation has been established for some craniometric signs that characterize the specifics of nutrition, from the age structure of the population, the average amount of precipitation and the average air temperature. In addition, correlations between the body weight of individuals and the dimensions of the skull were revealed.

Keywords: small forest mouse; craniometric signs; variability; biosphere reserve; Kostroma forestry

Использование системы методов для оценки генотоксичности новых синтетических препаратов (на примере эфира Норборнана)

М. И. Ковалева¹, О. Э. Лазарянц¹, М. С. Зубов¹, А. А. Фирстова²

¹Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

²Ярославский государственный технический университет,
Московский проспект, 88, Ярославль, 150023

E-mail: kovalevamargo@rambler.ru

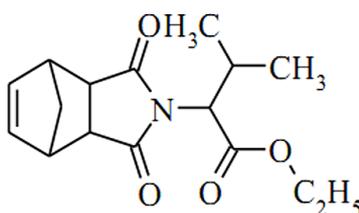
Проведено исследование генотоксической активности эфира Норборнана в различных концентрациях с использованием трех объектов *Allium cepa*, *Chlorella vulgaris*, *Drosophila melanogaster*. Выявлено, что препарат обладает специфичностью действия, способен индуцировать хромосомные аберрации и снижать пролиферативную активность корневой меристемы у *Allium cepa*, увеличивать частоту аномальных споруляций у *Chlorella vulgaris*. Поэтому при оценке генетической безопасности новых веществ всегда необходимо использовать систему методов, регистрирующих различные типы генетических нарушений.

Ключевые слова: генетическая безопасность; генотоксичность; мутагенность; ана-телофазный анализ; доминантные летальные мутации; *Allium cepa*; *Chlorella vulgaris*; *Drosophila melanogaster*

Одной из задач доклинических испытаний новых синтетических веществ является оценка их генетической безопасности, то есть оценка способности новых препаратов вызывать генетические повреждения, в том числе мутации. Мутации – это наследуемые изменения генетического материала. Согласно современным представлениям, мутации различаются по уровню организации повреждаемого генетического материала (геномные, хромосомные и геномные), по проявлению в гетерозиготе (доминантные и рецессивные), по локализации в клетке (ядерные и цитоплазматические, в том числе митохондриальные и мутации пластид), по локализации в организме (генеративные и соматические), а также мутации могут быть аутосомными и сцепленными с полом и пр. [1], поэтому одним из требований, предъявляемых к современным токсико-генетическим методам, является способность выявлять все виды индуцированных мутаций, но это невозможно. Одним из выходов в сложившейся ситуации является использование широкого набора тест-систем, позволяющего регистрировать различные виды мутаций и генотоксических эффектов. Подобная система тестов апробирована в лаборатории генетики Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Целью данной работы является изучение особенностей использования системы методов для оценки генотоксичности новых синтетических препаратов, в том числе сравнение чувствительности токсико-генетических методов при оценке генотоксической активности эфира Норборнана.

Материалами для эксперимента послужили новое вещество, являющееся сложным эфиром карбоновых кислот – Этил-3,5-диоксо-4азатрицикло[5,2,1,0]дец-8-ен-4-ил)-3-метилбутаноат (эфир Норборнана):



Препарат синтезирован на кафедре органической и аналитической химии ЯГТУ и предоставлен для исследования. Синтез веществ описан в работе А. Фирстовой с соавторами. [4]. Для исследования использовались различные концентрации препарата (от 0,001 % до 1 %-ного раствора), приготовленные на 0,25 % растворе этанола, так как вещество в воде не растворяется. В качестве контроля была взята отстоянная водопроводная вода и на 0,25 % растворе этанола.

Методы исследования. Для оценки генотоксической активности препарата использовалась система тестов, включающая в себя организмы различного уровня организации: одноклеточная зеленая водоросль *Chlorella vulgaris* (Beijer., 1890), плодовая мушка *Drosophila melanogaster* (Meigen, 1830), лук репчатый *Allium cepa* (L., 1753). Выбор методов связан с уровнем организации тест-объектов, особенностями метаболизма и типом регистрируемых нарушений. *Ch. vulgaris* относится к первичным продуцентам и может передавать генетически активные поллютанты по трофическим цепям. Включение *Dr. melanogaster* как тест-объекта позволяет регистрировать генеративные генные, хромосомные и геномные мутации и выявлять как прямые мутагены, так и промутагены, приобретающие мутагенную

активность в процессе метаболизма в животном организме. *Allium*-тест позволяет регистрировать митозмодифицирующую активность, а также выявлять хромосомные aberrации, индуцированные как прямыми мутагенами, так и промутагенами, активирующимися в растительном организме. Такое сочетание методов (табл. 1) позволяет расширить спектр регистрируемых генетических нарушений и снизить вероятность ложноотрицательного результата.

Таблица 1

Методы исследования

Тест-объект	Метод исследования	Тип регистрируемых нарушений	Регистрируемый эффект
<i>Chlorella vulgaris</i> (штамм ЛАРГ-1)	Учет видимых мутаций (ВМ)	Генные мутации Выживаемость клеток	Мутагенность Токсичность
	Учет аномальных спорующих (АС)	Нарушение микроколоний	Генотоксичность
<i>Drosophila melanogaster</i> (линия D-32)	Учет доминантных летальных мутаций (ДЛМ)	Генные, хромосомные и геномные мутации в генеративных клетках	Мутагенность
<i>Allium cepa</i> (сорт Штутгартер Ризен)	Ана-телофазный анализ хромосомных aberrаций (ХА)	ХА (мосты, фрагменты)	Мутагенность
	<i>Allium</i> тест Анализ митотического и фазных индексов	Нарушение пролиферации	Митозмодифицирующая активность

Постановка опыта проводилась по стандартным методикам, описанным в работах [2; 3; 4]. Все эксперименты проводились в 3–5 повторностях в зависимости от метода, сопровождалась интактным контролем. Далее проводилась статистическая обработка полученных результатов: рассчитывалось среднее арифметическое, ошибка среднего значения для каждого показателя. Для определения достоверности различий между контрольным и опытным вариантом использовался Хи-квадрат (для частоты ДЛМ у дрозофилы) и t-критерий Стьюдента (для всех других показателей). Отклонение считалось достоверным при $p < 0,05$. Статистическую обработку проводили с помощью пакета программ Excel (Microsoft). Для сравнения результатов, полученных в разных тестах в разные сроки, нами использовался такой показатель, как *кратность превышения контроля*.

Результаты. Анализ генотоксической активности эфира Норборнана, проведенный с использованием системы токсикогенетических методов, показал, что препарат по-разному влияет на различные тест-объекты (табл. 2).

Таблица 2

 Генотоксическая активность эфира Норборнана, изученная с использованием различных тест-объектов *Allium cepa*, *Drosophila melanogaster*, *Chlorella vulgaris*

Концентрация, %	Кратность по отношению к контролю				
	<i>D. melanogaster</i>	<i>C. vulgaris</i>		<i>A. cepa</i>	
	ДЛМ	АС	ВМ	МІ	ХА
Контроль вода	1	1	1	1	1
0,001	0,95	17,5	1,11*	0,98	0
0,0025	0,94	28,12*	н/д	0,67*	10
0,005	1,42*	31,9*	н/д	0,69*	43,33*
0,01	1,04*	28,6*	1,77*	0,72*	38,46*
0,025	н/д	н/д	н/д	1,24	22,22*
0,1	н/д	н/д	1,8*	–	–
1	н/д	н/д	н/д	–	–

* – различие между контролем и опытом достоверно при $p < 0,05$.

Прочерк – острая токсичность, гибель корешков

н/д – нет данных, исследование не проводилось

Изученные концентрации эфира Норборнана оказывают слабое генотоксическое действие на дрозофилу и в концентрации 0,005 % немного увеличивают частоту индуцированных ДЛМ. Лук *Allium cepa* является чувствительным к препарату, регистрируется острая токсичность высоких концентраций (0,1 % и выше), корешки погибают, что делает невозможным анализ микроскопических препаратов, при низких концентрациях корешки вырастают, несмотря на некоторое снижение пролиферативной активности. При этом следует отметить, что частота хромосомных aberrаций, регистрируемых ана-телофазным методом, значительно увеличивается, что свидетельствует о мутагенной активности эфира Норборнана на клеточном уровне. Одноклеточная зеленая водоросль также является чувствительной к действию препарата. При этом следует отметить, что на хлорелле регистрировались два показателя: анализ частоты аномальных споруляций на уровне микроколоний (который отражает нарушение митотических делений при образовании автоспор у зеленой водоросли) и анализ частоты видимых мутаций на уровне макроколоний (который отражает частоту мутационных событий). Частота мутаций увеличивается незначительно и превышает контрольный уровень в 1,7–1,8 раза, при этом частота АС возрастает в десятки раз, что свидетельствует о способности эфира Норборнана нарушать пролиферацию у одноклеточной зеленой водоросли.

Таким образом, в ходе работе можно сделать следующие **выводы**:

1. Эфир Норборнана не является генетически безопасным препаратом, так как проявляет как мутагенную, так и митозмодифицирующую активность.
2. Эфир Норборнана обладает специфическим действием в различных тест-системах, обладает способностью индуцировать хромосомные мутации и снижать пролиферативную активность корневой меристемы у *Allium cepa*, увеличивать частоту аномальных споруляций у *Chlorella vulgaris*.
3. Наибольшая чувствительность к действию эфира Норборнана выявлена у *Chlorella vulgaris* (показатель – частота аномальных споруляций) и у *Allium cepa* (показатель – частота хромосомных aberrаций).
4. При оценке генотоксической активности вновь синтезированных веществ необходимо всегда использовать систему методов, регистрирующих различные типы генетических нарушений.

Литература

1. Абилов С. К., Глазер В. М. Мутагенез с основами генотоксикологии. М.-СПб.: Нестор-История, 2015. 304 с.
2. Гигиеническая оценка суммарной мутагенной активности проб снега Магнитогорска / Т. Б. Легостаева и др. // Гигиена и санитария. 2010. № 4. С. 47–52.
3. Пространственная и временная динамика мутагенной активности воды оз. Неро / И. М. Прохорова и др. // Биология внутренних вод. 2008. № 2. С. 17–23.
4. Синтез и биологическая активность сложных эфиров на основе циклоалкендикарбоновых кислот / А. А. Фирстова и др. // Биоорганическая химия. 2023. Т. 49. № 2. С. 153–164.

Using a system of methods for assessing the genotoxicity of new synthetic drugs (based on Norbornane ester)

M. I. Kovaleva¹, O. E. Lasaryanz¹, M. S. Zubov¹, A. A. Firstova²

¹P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14, Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

²Yaroslavl State Technical University,
88 Moskovsky avenue, Yaroslavl, 150023

E-mail: kovalevamargo@rambler.ru

A study of the genotoxic activity of Norbornane ester at various concentrations was carried out using three objects: *Allium cepa*, *Chlorella vulgaris*, *Drosophila melanogaster*. It was found that the drug has a special activity that causes the induction of chromosomal aberrations and high proliferative activity of the root meristem in *Allium cepa*, the frequency of abnormal sporulations in *Chlorella vulgaris*. Therefore, when assessing the genetic safety of new substances, it is always necessary to use a system of methods that register various types of genetic disorders.

Keywords: genetic safety; genotoxicity; mutagenicity; antelophase analysis; dominant lethal mutations; *Allium cepa*; *Chlorella vulgaris*; *Drosophila melanogaster*

Особенности развития конечностей личинок амфибий в среде с алюминием

И. П. Комарова, К. А. Шувалова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: komarova@uniyar.ac.ru

Работа посвящена анализу роста и гистогенеза личинок амфибий в контроле и в экспериментальных условиях: в среде с поллютантом.

Ключевые слова: рост личинок; гистогенез хряща и костной ткани; аномалии развития

Одними из самых востребованных объектов для исследований эмбриогенеза являются личинки амфибий. Они используются для анализа эмбриогенеза на всех его этапах, в сроки нормально протекающего метаморфоза, кроме того, проводится и исследование экспериментального развития в средах с разнообразными поллютантами. Большой спектр загрязняющих веществ, попадающих в водоемы, оказывает влияние на процессы гаметогенеза и эмбриогенеза и приводит к нарушениям размножения и появлению аномалий в развитии. Изучение этой темы значимо как для человека, так и для гидробионтов, представителей животного царства, объектов сельского хозяйства, т. к. производство и хозяйственная деятельность человека наносят существенный вред окружающей среде. Поллютанты могут распространяться и попадать как в почву, так и в водоемы. Их действие не до конца изучено, поэтому необходимо и актуально дополнительное исследование.

В ходе выполнения работы было изучено 211 головастиков лягушки вида *Rana Temporaria*, находившихся на стадиях развития от 39 до 53. Из общего количества исследованных головастиков 105 особей развивались в контроле, а остальные 106 были выращены в среде с ионами Al^{3+} , в трех концентрациях (1; 1,5; 2 мг/л). На всех стадиях головастики фиксировались в 10 %-ном растворе формалина для последующего изучения и измерения параметров тела. Дополнительно использовался метод окрашивания головастиков в ализариновом синем и в ализариновом красном для выявления процессов хондрогенеза и оссификации соответственно.

В ходе роста и развития скелетная ткань амфибий проходит 5 последовательных стадий: мезенхима, молодой хрящ, зрелый хрящ, гипертрофированный хрящ и костная ткань. В норме хондрогенез и оссификация протекают, соответственно, на следующих стадиях: 36–38 стадии – мезенхимная; 40–44 стадии – молодого и зрелого хряща; 47–54 стадии – оссификации [1]. В контроле в нашем исследовании стадии хондрогенеза и оссификации несколько сместились. Это связано с погодными условиями и весенними температурами, которые могут как ускорять, так и замедлять развитие личинок. Мезенхимная стадия развития конечностей длилась до 40 стадии, далее начались стадии молодого и зрелого хряща до 47 стадии. Начало процессов оссификации происходило с 48 стадии, что незначительно отличается от общепринятых стандартов.

В норме длина тела головастиков изменяется неравномерно, на начальных стадиях рост происходит быстрее, далее отмечается плавное снижение темпов роста. Самый максимальный прирост на 40 стадии составляет 44,1 %. Ширина тела и длина хвоста имеют такие же закономерности роста. Прирост длины задних конечностей активный практически на всех стадиях развития, что имеет большую значимость в процессах передвижения и добычи пищи личинок. Но изменения прироста происходят волнообразно, то увеличиваются, то уменьшаются, изменяясь через 3–4 стадии. Максимальные значения прироста – на 41 и 47 стадиях (100 %). Развитие конечностей в норме шло последовательно, нарушений выявлено не было.

Ионы алюминия Al^{3+} активно влияют на темпы роста конечностей и тела головастиков, изменяется скорость развития конечностей, изменяется и гистогенез хряща и кости. Прирост длины тела в поллютанте 1 мг/л неравномерный. Максимальный прирост происходит на 47 и 52 стадиях ($\approx 15\%$), на остальных стадиях темпы роста длины тела снижены. Ширина тела увеличивается также неравномерно. Максимальный прирост – на 47 стадии (19,7 %). Длина хвоста имеет такие же показатели. Длина задних конечностей увеличивается скачкообразно. Большой прирост происходит на начальных стадиях, далее снижается во много раз. Максимальные значения на 47 стадии ($\approx 136\%$).

Прирост длины тела личинок в среде с алюминием с концентрацией 1,5 мг/л увеличивается равномерно до 47 стадии (максимальный прирост 25,6 %), затем равномерно снижается. Такая же зависимость в изменениях параметров ширины тела и длины хвоста. Максимальный прирост ширины тела на 47 ста-

дии (23,2 %), хвоста – 42,8 %. На 52–53 стадиях видно, что прирост длины хвоста завершен, начинается его редукция. Прирост длин задних конечностей неравномерен. Он скачкообразный, наибольшие значения прироста задних конечностей наблюдаются на 42, 47 и 49 стадиях.

Длина, ширина тела головастиков в поллютанте 2 мг/л изменяется по тем же закономерностям, что и в концентрации 1,5 мг/л. Максимальные значения прироста ширины тела попадают на 43–45 стадии. Максимальные значения прироста длины хвоста – на 45–47 стадиях (61,9 %). На 52–53 видно, что прироста длины хвоста нет. Задние конечности имеют большие значения прироста на протяжении всех стадий до 51, далее показатели растут с меньшей скоростью. Максимальный прирост – на 42–43 стадиях (206 %).

В среде с алюминием заметны нарушения хондрогенеза и оссификации. На самых ранних этапах развития алюминий в высоких концентрациях (2 мг/л) подавляет развитие хряща. На 47 стадии в норме конечности в большинстве представлены зрелым хрящом, а в средах с алюминием гистогенез хряща происходит медленнее и появляется только молодой хрящ. Процессы оссификации также угнетаются с повышением концентрации алюминия. На 47 стадии в контроле и в поллютанте 1 мг/л были отмечаются процессы образования костных тканей. Большие концентрации алюминия тормозили процессы оссификации, в закладках костей был виден только зрелый и гипертрофированный хрящ.

На 52 стадии во всех растворах удалось увидеть процессы оссификации как передних конечностей, так и задних. Но если в норме и в поллютанте 1 мг/л костная ткань образовывалась во всех скелетных элементах конечности, то в более высоких концентрациях процессы оссификации в плюсне и фалангах пальцев не отмечены. У головастиков, выращиваемых в концентрации ионов алюминия 2 мг/л, была замечена еще одна патология развития – деформация хвоста. Деформация могла идти двумя путями: изгибание – за счет деформации и смещения позвонков – или разрастание тканей хвоста по всей его длине. Следовательно, алюминий влияет как на формирование тканей, так и на формирование органов. Таким образом, наибольшее негативное влияние ионов алюминия на рост всех параметров тела происходит в дозе 2 мг/л на стадиях 42–45.

В норме у головастиков сначала увеличивается длина и ширина тела, длина хвоста, затем на более поздних стадиях начинают развиваться сначала задние, а потом и передние конечности. В поллютанте параметры тела головастика задерживаются в росте, ускоряются лишь процессы роста конечностей, некоторые авторы трактуют это как «попытку избегания токсиканта». Большое влияние алюминия просматривается в период гистогенеза хряща, который затормаживается на стадиях 48–49 и стадиях перехода хряща в костную ткань вследствие потери метаболической активности и отсутствия таких важных компонентов, как кислые мукополисахариды. Все это приводит к задержке развития тканей и продлению личиночной стадии.

Для исследования степени развития хрящевой и костной ткани в среде с алюминием были приготовлены гистологические препараты головастиков, находящихся на 47 стадии развития, а также была произведена тотальная окраска головастиков на 52 стадии ализариновым синим и ализариновым красным.

При концентрации алюминия 1 мг/л в задних конечностях на 52 стадии развития наблюдается хорошо развитая костная ткань, окрашенная красным цветом, что соответствует норме. Следовательно, при данной концентрации алюминия не происходит нарушений гистоморфологических процессов. При концентрации алюминия 1,5 мг/л и 2 мг/л (рис. 1) мы уже не наблюдаем развития костной ткани в хрящевых закладках. Голубая окраска свидетельствует о том, что на 52 стадии развития присутствуют только хрящевые структуры, что говорит о задержке развития скелета амфибий на ювенильных стадиях и о торможении гистогенеза. Для подтверждения этого были приготовлены гистологические препараты головастиков, находящихся на 47 стадии развития, и окрашены гематоксилин-эозином. На 47 стадии отсутствует гипертрофированная хрящевая ткань, вместо нее наблюдается молодой хрящ. Последний состоит из мелких клеток округлой формы. Таким образом, алюминий при концентрации 1,5 мг/л и 2 мг/л тормозит развитие хрящевой и костной ткани. Вероятно, это связано с тем, что под воздействием алюминия может снижаться выработка гормонов щитовидной железы, что, в свою очередь, может повлиять на процессы регуляции экспрессии генов, отвечающих за тканеспецифичные преобразования в организме, и нарушения в организме могут происходить уже на генетическом уровне [2; 3].

Таким образом, алюминий при концентрациях от 1,0 до 1,5 мг/л на ранних стадиях развития слабо стимулирует рост головастиков, однако к поздним стадиям, по мере накопления в организме, оказывает токсический эффект, тормозя рост. При концентрации 2 мг/л алюминий подавляет рост всех параметров тела головастиков как на ранних, так и на поздних стадиях развития (рис. 2).

В эксперименте с алюминием также происходят нарушения гистоморфологических процессов: скелетные ткани головастика на 47 стадии представлены молодым хрящом, на 52 стадии костная ткань не раз-

вивается. Такие нарушения гистогенеза можно связать с антагонизмом алюминия к кальцию и фосфору, его способностью связывать белки. Анализ аномалий развития показал, что в эксперименте с алюминием встречались такие патологии развития, как десинхронизация роста в 3–6 стадиях, аномалии хвостового плавника, патологии конечностей.



Рисунок 1. Сросшиеся большая и малая берцовые кости голени на 52 стадии в контроле (слева) и при концентрации алюминия 1,5 мг/л (справа). Окраска альциановым синим и ализариновым красным, увелич. ×40 (ориг.).

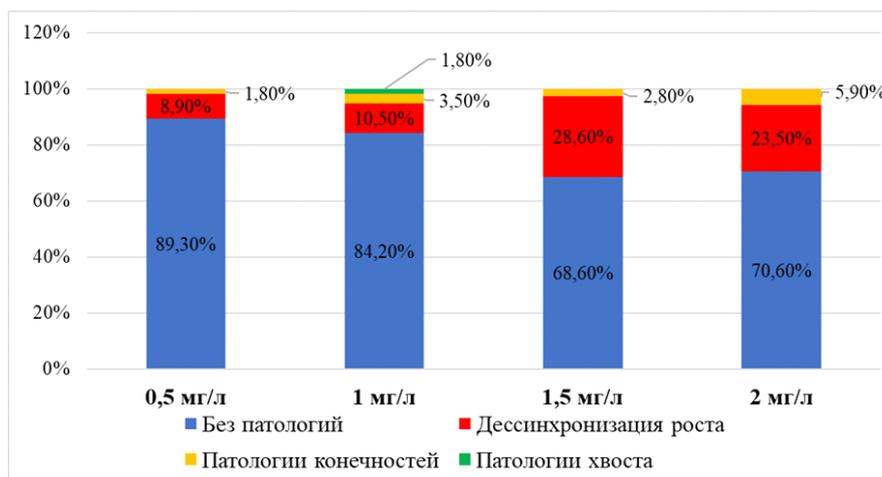


Рисунок 2. Процентное соотношение головастиков с патологиями в экспериментах с алюминием.

Литература

1. Астауров Б. Л., Детлаф Т. А. Объекты биологии развития. М.: Наука, 1975. 579 с.
2. Северцова Е. А., Агильон Гутierrez Д. Р. Постэмбриональное развитие бесхвостых амфибий при захламлении водоемов металлосодержащими конструкциями (имитационные эксперименты) // Зоологический журнал. 2013. Т. 92. № 6. С. 707–717.
3. Effects of salinity on the survival, growth and development of tadpoles of the brown tree frog, *Litoria ewingii* / K. Chinathamby et al. // Australian journal of zoology. 2006. Vol. 54. № 2. P. 97–105.

Features of the development of the limbs of amphibian larvae in an environment with aluminum

I. P. Komarova, K. A. Shuvalova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: komarova@uniyar.ac.ru

The work is devoted to the analysis of the growth and histogenesis of amphibian larvae in control and experimental conditions: in a medium with a pollutant.

Keywords: larval growth; cartilage and bone tissue histogenesis; developmental anomalies

Особенности этиопатогенеза зобной трансформации на фоне изолированной слепой йодной профилактики и антропогенного прессинга

О. В. Терпугова

Ярославский государственный медицинский университет,
ул. Революционная, 5, Ярославль, 150000
E-mail: ovterpugova@mail.ru

Лидирующее место тиреопатий в общей структуре заболеваемости – одна из острых проблем современной медицины. Традиционно зоб рассматривается как йоддефицитная болезнь, хотя известны многочисленные примеры его массового распространения в условиях достаточного и даже избыточного содержания йода в природной среде. В статье дан обзор морфофункциональных изменений в тиреоидной сфере при хроническом полиэтиологическом стрессе. Показаны механизмы сочетанного струмогенного действия гиперйодизации и эоксиксикации в условиях некомпенсированных дефицитов селена и цинка в пищевых цепях. Обоснована неэффективность противозобных мероприятий, направленных исключительно на ликвидацию йододефицита без учета адаптивной сущности процессов зобной трансформации (ЗТ) и комплекса биохимических процессов, поддерживающих функциональный тиреоидный гомеостаз.

Ключевые слова: зобная трансформация; йодная профилактика; гиперйодизация; антропогенная нагрузка; аутоиммунный тиреоидит; селен; цинк; оксидативный стресс

Негативные воздействия на организм складываются из двух основных источников. Первый (естественный) формируется климатогеографическими и геологическими особенностями среды обитания. В большинстве своем они – ровесники человечества или имеют еще более древнее происхождение, и к ним сформированы устойчивые механизмы адаптации. Второй источник (антропогенный) связан с процессами урбанизации и «научно-технической экспансии». Антропогенные стрессоры исторически молоды, поэтому адаптация к ним носит неустойчивый характер.

Особенности адаптивных реакций, возникающих в ответ на естественный или антропогенный раздражитель, зависят от физиологической и конституциональной специфики отдельных органов и систем, от характеристик самого раздражителя, а также от общего фона реактивности организма в период действия негативного фактора. Последнее объясняется тем, что с момента своего появления любая живая система вступает в непрерывную цепь стрессовых ситуаций. Настоящее состояние организма и его предшествующая история формируют интегральный фон, на который накладывается очередное стрессовое воздействие. Особенности этого фона определяют особенности адаптивного ответа живой системы в конкретный момент времени [7].

Все вышесказанное в полной мере относится к тиреоидной сфере. Щитовидная железа (ЩЖ) и система ее регулирования обладают уникальной чувствительностью к многообразным и разнородным воздействиям. В ответ на химическое, физическое или психоэмоциональное раздражение происходит немедленное усиление тиреоидного гормоногенеза. Это связано с активным участием тироксина (Т4) и трийодтиронина (Т3) в регуляции окислительно-восстановительных процессов и поддержании гомеостаза в целом. Ситуация хронического стресса, формируемая устойчивым потоком антропогенных и естественных раздражителей, вызывает критическое перенапряжение в системе адаптации. В результате ЩЖ «вынуждена» продуцировать субпороговые концентрации гормонов нередко в условиях дефицита необходимых для ее функционирования микронутриентов (йода, селена, цинка и др.) (рис. 1).

В итоге потребность в Т3 и Т4 начинает превышать их реальную продукцию. В ответ на транзиторный гипотиреоз активизируется выработка тиреотропного гормона (ТТГ), который среди прочих эффектов стимулирует рост ЩЖ за счет увеличения размеров и числа гормонпродуцирующих клеток. Так начинается тиреоидная гиперплазия.

В прошлом в период доминирования природных стрессоров на этом этапе ЗТ заканчивалась. Дополнительное количество функционирующих клеток позволяло ЩЖ использовать ограниченные дозы микронутриентов с максимальной эффективностью, и транзиторный гипотиреоз сменялся эутиреозом (рис. 2). Сегодня в условиях постоянного антропогенного прессинга гиперплазия ЩЖ не дает устойчивой функциональной стабилизации органа и потому нарастает непрерывно. Это приводит к диспропорции между интенсивным приростом паренхимы и заметно отстающей реакцией со стороны грубоволокнистой и внутриорганной стромы, а также к функциональному истощению стромы за счет ее хронической перегрузки [4].

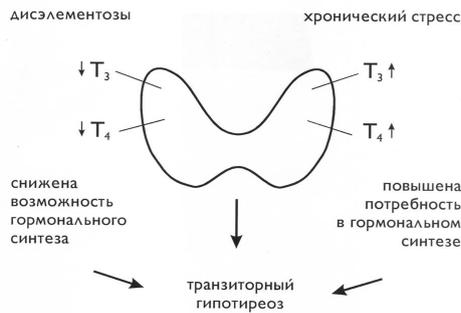


Рисунок 1. Допролиферативный этап тиреоидной гиперплазии.

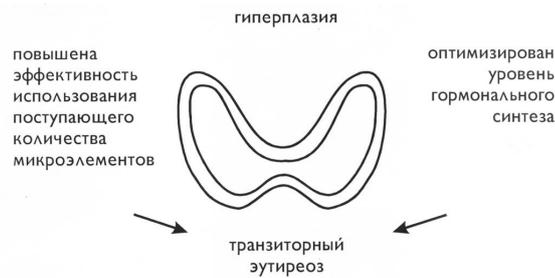


Рисунок 2. Пропролиферативный этап тиреоидной гиперплазии.

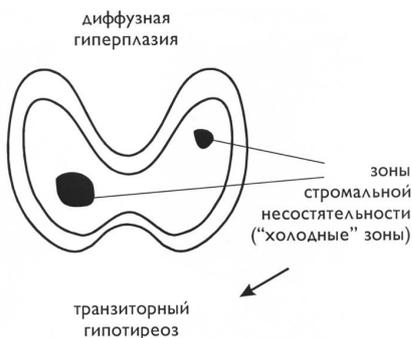


Рисунок 3. Этап тиреоидной гиперплазии со стромальной несостоятельностью.

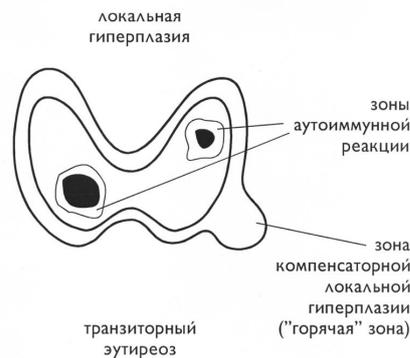


Рисунок 4. Этап ЗТ с локальной гиперплазией и аутоиммунизацией.

Иными словами, прогрессирующая гиперплазия ЩЖ провоцирует дисбаланс между интенсивностью пролиферации фолликулярного эпителия и способностью стромы обеспечить этот процесс, что приводит к очаговому склерозу стромы и поражению гистогематического барьера. В результате в ЩЖ образуются участки с несостоятельной иннервацией и кровообращением, где тиреоциты погибают, формируя т. н. «холодные» зоны (рис. 3). Убыль гормонпродуцирующих клеток через стадию транзитного гипотиреоза усиливает ТТГ-стимуляцию, которая вызывает гиперплазию локальных участков ЩЖ (где функция стромы еще сохранена) с формированием т. н. «горячих» зон (рис. 4). Описанные механизмы приводят к образованию смешанных форм зоба.

В развитии мультинодулярных структур играет роль поликлональная неоднородность тиреоцитов, определяющая несходство ответов клеток разных клонов на стимулы одинаковой интенсивности [2]. В клонах с высоким уровнем ответа гиперпластические процессы наиболее выражены, что уже на ранних стадиях приводит к образованию узлов. В клетках, активно реагирующих на тиреотропные стимулы, повторяющиеся выбросы ТТГ могут экспрессировать мутантный вариант онкогена *gsp*, вызывающий развитие аденом и рака ЩЖ. При гибели тиреоцитов вместе с коллоидом в строму попадает высоко-иммуногенный тиреоглобулин. Это приводит к локальным иммунным конфликтам, провоцирующим развитие аутоиммунного тиреоидита (АИТ) (рис. 4).

Таким образом, хроническое функциональное перенапряжение способно вызывать как пролиферативные процессы в ЩЖ, так и процессы аутоиммунизации и онкогенеза. Направленность морфологических изменений, провоцируемых естественными и/или антропогенными факторами, в значительной степени зависит от генетической предрасположенности. С особой быстротой ЗТ развивается в т. н. периоды физиологического струмогенного риска, во время которых организм испытывает повышенную потребность в тиреоидных гормонах (пубертат, беременность, лактация).

Дефициты йода, селена, цинка (природные факторы) приводят к гипотиреозу непосредственно, так как эти микроэлементы необходимы для синтеза тиреоидных гормонов (йод), периферической конверсии Т4 в Т3 (селен – кофактор ферментов дейодиназ) и реализации гормонального эффекта на периферии (цинк входит в состав рецептора Т3 в клетках-мишенях). Динамика морфофункциональных изменений в ЩЖ и органах ее регулирования при хронической техногенной интоксикации (антропогенный фактор)

соответствует динамике общего адаптационного синдрома. Поступление в организм экотоксинов резко повышает потребность в тиреоидных гормонах. ЩЖ, проходя через стадию транзиторного гипотиреоза, отвечает усилением пролиферативных процессов, восстанавливающих эутиреоз. Хроническое напряжение защитных механизмов приводит к функциональному истощению тиреоцитов и их постепенной гибели, возвращая тем самым систему в состояние транзиторного, а потом и стойкого гипотиреоза. Очевидно, что вся цепь функциональной перестройки сопровождается соответствующими структурными изменениями в ЩЖ.

Наиболее активно процессы ЗТ протекают при хронической интоксикации веществами со специфической струмогенной активностью. Действие последних реализуется по одному из следующих направлений: затруднение поступления йода в организм и в ЩЖ; нарушение процессов гормоногенеза; затруднение периферической конверсии тиреоидных гормонов; нарушение механизмов регулирования тиреоидной функции; непосредственное повреждающее действие на клетки ЩЖ. Струмогенный эффект этих веществ также реализуется через транзиторный или стойкий гипотиреоз.

Антропогенные факторы среды могут изменять систему иммунорегуляции, провоцируя аутоиммунные процессы, в том числе в тиреоидной сфере [6]. Так, экотоксины способны стимулировать размножение запрещенного клона Т-лимфоцитов. При генетическом дефекте лимфоцитов-супрессоров (который также может быть связан с экологическим неблагополучием) возникает контакт запрещенного клона с белками фолликулярного эпителия ЩЖ с образованием специфических аутоантител. Кооперация последних с лимфоцитами-киллерами на поверхности клеток эпителия заканчивается деструкцией тиреоцитов и развитием АИТ.

Хронический экологический прессинг способствует формированию генетических дефектов в тиреоидном векторе. Среди них – изолированный дефицит тиреотропин-рилизинг-гормона (ТРГ); синтез биологически неактивного ТТГ; инактивирующие или активирующие мутации рецепторов ТРГ и ТТГ; ферментные дефекты тиреоидного синтеза; периферическая резистентность рецепторов к гормонам ЩЖ [3].

Антропогенный стресс может вызывать нарушения в системе регуляторных генов, приводящие к депрессии эндогенных онкогенов. В связи с высокой чувствительностью к внешним воздействиям ЩЖ подвержена риску канцерогенеза в значительной степени. Особую blastomogennую опасность для нее представляют радионуклиды, по уровню накопления которых ЩЖ занимает одну из лидирующих позиций среди внутренних органов. Короткоживущие изотопы вызывают гибель тиреоцитов и развитие фиброза, а также провоцируют процессы аутоиммунизации и канцерогенеза за счет изменения иммунологической реактивности. По силе воздействия на генетический аппарат ЩЖ радиационный фактор превосходит все остальные. При этом малые дозы радиации антропогенной природы имеют большую биологическую эффективность, чем аналогичные дозы естественного происхождения. Причина кроется в неадаптированности организма к новейшим излучателям, имеющим отличные от естественных радиационно-токсикологические характеристики.

Особого внимания заслуживает взаимосвязь между развитием тяжелых форм ЗТ и избыточным потреблением йода, в т. ч. в профилактических целях. В многочисленных публикациях отмечено, что на территориях, где наиболее активно проводилась йодная профилактика, катастрофически возросла заболеваемость узловыми, смешанными зобами и особенно АИТ [1]. Аналогичные результаты были получены нами в ходе изучения распространенности ЗТ на территории ярославского эндемического очага в конце 90-х гг XX века, спустя 40 лет после начала реализации государственной программы ликвидации йоддефицитных заболеваний. Проведенные исследования выявили более чем трехкратное увеличение распространения патологии ЩЖ у жителей г. Ярославля (с 13,3 до 46,8 %) и принципиальное изменение структуры заболеваемости по сравнению с периодом до начала йодной профилактики за счет значительного роста встречаемости узловых, смешанных зобов и АИТ [6].

Йод поступает в желудочно-кишечный тракт в виде органических и неорганических соединений. Органические формы всасываются после предварительного гидролиза с участием специальной ферментной системы. Процессы гидролиза и транспорта в слизистой тонкой кишки сопряжены – объем гидролиза регулируется интенсивностью всасывания. Связано это с тем, что транспорт йода осуществляет функциональная единица, объединяющая мембранный переносчик и фермент заключительной стадии гидролиза. При избыточном всасывании ферментные запасы истощаются, и процессы гидролиза временно приостанавливаются, предотвращая гиперйодизацию. Однако ферментативные механизмы регулируют всасывание только органических форм йода. Неорганический йод проходит через кишечную слизистую практически беспрепятственно. Поэтому «слепая» профилактика препаратами неорганического йода может стать причиной гиперйодизации и развития аутоиммунных процессов в ЩЖ. В начале эры йодной

профилактики относительно благополучная экологическая ситуация и умеренная выраженность психоэмоциональных и информационных нагрузок позволяли системам адаптации справляться с последствиями гиперйодизации. Сегодня в условиях хронического комплексного стресса избыточное поступление йода быстро приводит к срыву защитных механизмов и развитию тяжелых тиреопатий.

Общее количество йода в ЩЖ взрослого человека – 2,8 мкмоль/л. Йод накапливается в т. н. йодном пространстве, объем которого ограничен. При чрезмерном поступлении йода естественные резервы его накопления исчерпываются. При этом наблюдается избыточное йодирование тиреоглобулина, а также йодирование отличных от тиреоглобулина мембранных белков, приобретающих антигенные свойства. Гиперйодизация приводит к образованию активных радикалов, запускающих перекисное окисление мембранных липидов и белков в эпителиальных клетках ЩЖ. Дело в том, что обязательным этапом синтеза тиреоидных гормонов является окисление йода для его соединения с тиреоглобулином. Мембрана в апикальной части тиреоцитов содержит фермент тиреоидную пероксидазу и обладает способностью генерировать перекись водорода (H_2O_2), необходимую для окисления и последующей органификации йода. Последний, в свою очередь, оказывает стимулирующее действие на образование H_2O_2 в щитовидной железе [5]. H_2O_2 – мощный оксидант, способный генерировать реакционно-активные свободные гидроксильные радикалы, индуцируя процессы перекисного окисления. При окислительном стрессе, инициированном гиперйодизацией, может наблюдаться нарушение различных этапов тиреоидного гормонотеза, а также ингибирование дифференциации и пролиферации тиреоцитов, индукция их апоптоза и некроза [8].

В конце XX в. была сформулирована «теория опасности» активации врожденного иммунного ответа, где ключевую роль играют дистрессассоциированные молекулярные паттерны (DAMPs) – молекулы, которые синтезируются при экзогенной или эндогенной активации [9]. Окислительное повреждение тиреоцитов при избыточном поступлении йода способно инициировать генерацию DAMPs, которые, в свою очередь, индуцируют аутоиммунный ответ на измененные биомолекулы клеток ЩЖ [1].

В норме процесс образования активных форм кислорода строго контролируется антиоксидантной (АО) системой. В ЩЖ синтезируется фермент глутатионпероксидаза (ГПО), обеспечивающий защиту тиреоцитов от окислительного стресса. ГПО восстанавливает потенциально опасные реактивные формы кислорода до безвредных соединений, что препятствует образованию новых свободных радикалов.

В большинстве эндемичных очагов имеет место сочетанный дефицит йода, селена и цинка. Роль селена в оптимизации тиреоидной функции многогранна. Так, в активном центре дейодиназ (ферментов периферической конверсии T4 в T3) присутствует аминокислота селеноцистеин. Она же входит в состав активного центра ГПО. Нельзя забывать, что в роли кофактора супероксиддисмутазы – второго важнейшего фермента АО защиты – выступает цинк. Таким образом, селен и цинк необходимы как для предотвращения свободнорадикального повреждения ЩЖ в ходе гормонотеза, так и для осуществления активирующей трансформации тиреоидных гормонов и реализации их эффектов в периферических тканях.

Поступление йода в дозах, превышающих традиционные для данной местности, активизирует тиреоидный синтез. В итоге накапливается избыточное количество H_2O_2 , и нарастает уровень свободных радикалов. При дефиците селена и цинка это заканчивается окислительным стрессом из-за несостоятельности системы естественной АО защиты. В итоге на фоне изолированной йодной профилактики неорганическими формами йода снижается распространенность эндемической гиперплазии ЩЖ, но возрастает заболеваемость выраженными формами ЗТ, в первую очередь АИТ. Важно подчеркнуть, что с клинических позиций эндемический йоддефицитный зоб многократно уступает АИТ как по тяжести течения, так и по серьезности прогноза. Важно, что в условиях дефицита селена и цинка даже сверхбольшие дозы экзогенного йода не способны решить проблему гипотиреоза в связи с недостаточной активностью ферментов, обеспечивающих образование T3 в периферических тканях, и снижением чувствительности к нему рецепторов клеток-мишеней. Особенно остро проблема йодиндуцированного патоморфоза зобной болезни проявляется в условиях хронического полиэтиологического стресса. Стресс-индуцированный рост уровня кортизола приводит к усилению липолитических процессов, активации перекисного окисления липидов и, следовательно, к усилению свободнорадикальной агрессии.

Из вышесказанного очевидно, что в современных условиях необходим переход от «слепой» к персонализированной йодной профилактике, учитывающей как реальную йодпотребность, так и индивидуальный риск развития аутоиммунных нарушений. Особенно это касается экологически депрессивных регионов, где естественные защитные системы населения испытывают хроническое перенапряжение. При этом важнейшим принципом профилактики должна стать комплексная дотация микронутриентов, поддержи-

вающих функциональный гомеостаз тиреоидного вектора, в сочетании с мероприятиями, направленными на снижение экологического прессинга.

Литература

1. Андрюков Б. Г., Гвозденко Т. А., Демьяненко Н. Б. Избыток йода в организме – экологический фактор риска развития аутоиммунных заболеваний щитовидной железы? // *Здоровье. Медицинская экология. Наука*. 2015. № 2 (60). С. 6–16.
2. Зайчик А. Ш., Чурилов Л. П. Патопфизиология. Т. 2. Основы патохимии. СПб.: Элби-СПб; 2007. 768 с.
3. Кандрор В. И. Молекулярно-генетические аспекты тиреоидной патологии // *Проблемы эндокринологии*. 2001. Т. 47. № 5. С. 3–10.
4. Прокопчук В. С. Патоморфоз эндемического зоба // *Архив патол.* 1995. № 7. С. 3–10.
5. Рыбакова А. А., Платонова Н. М., Трошина Е. А. Оксидативный стресс и его роль в развитии аутоиммунных заболеваний щитовидной железы // *Проблемы эндокринологии*. 2019. Вып. 65 (6). С. 451–457.
6. Терпугова О. В. Особенности патогенеза эндемического зоба и других тиреопатий в условиях экологического неблагополучия: автореф. дис. ... канд. мед. наук. Новосибирск, 2002. 23 с.
7. Физиология человека / Н. А. Агаджанян, Л. З. Тель, В. И. Циркин, С. А. Чеснокова. М.: Медицинская книга. Н. Новгород: НГМА, 2009. 526 с.
8. Iodine intake in Somalia is excessive and associated with the source of household drinking water / I. A. Kassim, G. Moloney, A. Busili et al. // *J. Nutr.* 2014. V. 144. P. 375–381.
9. Matzinger P. Tolerance, Danger and the Extended Family // *Annual Review of Immunology*. 1994. V. 12. P. 991–1045.

Features of the etiopathogenesis of goiter transformation against the background of isolated blind iodine prophylaxis and anthropogenic pressure

O. V. Terpugova

Yaroslavl State Medical University,
5 Revolutionary str., Yaroslavl, 150000

E-mail: ovterpugova@mail.ru

The leading place of thyropathies in the general structure of morbidity is one of the acute problems of modern medicine. Traditionally, goiter is considered as an iodine deficiency disease, although there are numerous examples of its mass distribution in conditions of sufficient and even excessive iodine content in the natural environment. The article provides an overview of morphological and functional changes in the thyroid sphere in chronic polyetiological stress. The mechanisms of the combined strumogenic action of hyperiodization and ecointoxication under conditions of uncompensated deficiencies of selenium and zinc in food chains are shown. The inefficiency of anti-goiter measures aimed solely at the elimination of iodine deficiency without taking into account the adaptive nature of the processes of goiter transformation and the complex of biochemical processes that support functional thyroid homeostasis has been substantiated.

Keywords: goiter transformation; iodine prophylaxis; hyperiodization; anthropogenic load; autoimmune thyroiditis; selenium; zinc; oxidative stress

Клеточный состав эпителия бронхиального дерева крыс в раннем постнатальном онтогенезе и его пролиферативный потенциал

Н. А. Тюмина, К. Г. Кемоклидзе

Ярославский государственный медицинский университет,
ул. Революционная, 5, Ярославль, 150000

E-mail: Natellamail@mail.ru

На гистологических препаратах, окрашенных гистохимическим и иммуногистохимическим методами, изучен мерцательный эпителий крупных (главных), средних (долевых) и мелких (сегментарных) бронхов легких 15 крыс линии Вистар от рождения до достижения ими инфантильного периода (1 мес.). Дифференцировка клеток эпителиального пласта наиболее интенсивно происходит на протяжении первого месяца жизни животного в долевых и сегментарных бронхах: в течение этого периода доля реснитчатых клеток в эпителии возрастает примерно на 10 %, а доля вставочных клеток уменьшается почти на 20 %. В главных бронхах данные показатели являются практически неизменными. Начиная с 14 суток, начинают идентифицироваться бокаловидные клетки, доля которых в главных и долевых бронхах к 1 мес. примерно в 5,5 раз выше, чем в сегментарных. Доля базальных эпителиоцитов в бронхах крупного и среднего калибра к 14 суткам постнатального онтогенеза незначительно увеличивается, так же как и пролиферативная активность клеток эпителиального пласта, а затем снижается почти в 1,5 раза. В бронхах малого калибра доля базальных клеток и пролиферативная активность плавно снижаются на протяжении всего периода наблюдения. На протяжении первого месяца постнатального онтогенеза происходят значительные изменения клеточного состава эпителиального пласта в бронхах разного калибра. При этом эпителий бронхиального дерева развивается как единая тканевая система.

Ключевые слова: респираторный эпителий; бронхи; маркер пролиферации; постнатальный онтогенез

Введение

Многорядный мерцательный эпителий является сложной тканевой системой, играющей ключевую роль в обеспечении деятельности мукоцилиарного аппарата воздухоносных путей [5]; эффективность последнего напрямую связана с биением ресничек мерцательных клеток, перемещающих слизь по внутренней поверхности бронхов и трахеи [1; 3], и выработкой слизи бокаловидными клетками. Возрастные особенности микроскопической структуры и функциональной активности эпителиальной выстилки воздухоносных путей наиболее подробно изучены в трахее [4; 6; 7] и в гораздо меньшей степени – в бронхиальном дереве [8; 9; 10]. В последнем случае, как правило, исследовались лишь отдельные возрастные периоды с использованием не всегда сопоставимого набора гистологических, морфометрических и функциональных методов.

Проведенный ранее на кафедре гистологии, цитологии и эмбриологии Ярославского государственного медицинского университета углубленный анализ возрастных закономерностей структурной и функциональной организации мукоцилиарной транспортной системы трахеи [4] свидетельствует о перспективности продолжения исследований в данном направлении с целью получения целостной картины возрастных особенностей гистофизиологии мукоцилиарного аппарата воздухоносных путей.

Цель исследования

Цель исследования – изучение динамики морфометрических (цитометрия, содержание в пласте и пролиферативная активность клеток эпителиального пласта) и функциональных (частота биения ресничек) показателей реснитчатых (мерцательных) эпителиоцитов бронхиального дерева крыс с момента рождения до достижения ими возраста 1 месяца.

Материалы и методы исследования

Изучены бронхи крупного (главные), среднего (долевые) и малого (сегментарные) калибра 40 крыс-самцов породы Вистар (по 5–10 животных на срок) в период молочного кормления (новорожденные – 1 сут., подсосный возраст – 14 сут.) и период полового созревания (инфантильные животные – 1 мес.) [2]. Для гистологического исследования легкие от 5 животных в каждой возрастной группе фиксировали в 10 % формалине и заливали в парафин, срезы толщиной 3–5 мкм окрашивали гематоксилин-эозином и реактивом Шиффа (специальным реактивом для выявления муцина в бокаловидных клетках для их точной идентификации) (рис. Б) и ядерным маркером пролиферации Ki-67 (рис. В). Частоту мерцательных

клеток в пласте рассчитывали на основании подсчета 1000 клеток у каждого животного. Индекс пролиферации рассчитывали путем обнаружения маркера Ki-67 в ядрах пролиферирующих клеток в расчете на 1000 клеток эпителиального пласта. Все количественные параметры обрабатывали методами вариационной статистики.

Результаты и их обсуждение

Динамика количественных показателей популяции клеток эпителия бронхов разного калибра на протяжении первого месяца постнатального развития крыс представлена в таблице 1.

Таблица 1

Количественные показатели популяции клеток эпителия бронхиального дерева крыс в ранний период онтогенеза

Калибр бронха	Группы крыс, возраст		
	Новорожденные	Подсосный	Инфантильные
	1 сут.	14 сут.	1 мес.
1. Реснитчатые клетки			
А) содержание в пласте, %			
Крупный	46,2±1,5	46,7±1,5	52,0±0,55
Средний	49,8±3,4	60,8±1,6	70,5±0,7
Малый	46,7±1,1	58,4±0,7	71,7±0,9
2. Бокаловидные клетки (содержание в пласте, %)			
Крупный	–	1,3±0,2	4,5±0,3
Средний	–	1,3±0,2	4,5±0,6
Малый	–	0,7±0,1	0,8±0,1
3. Базальные клетки (содержание в пласте, %)			
Крупный	20,7±1,8	24,6±1,7	12,2±0,4
Средний	12,1±1,4	15,5±0,6	8,5±0,5
Малый	17,3±0,9	15,7±0,7	12,3±0,7
4. Вставочные клетки (содержание в пласте, %)			
Крупный	33,08±1,7	27,4±1,2	31,3±0,6
Средний	38,1±3,3	22,3±1,4	16,5±0,2
Малый	36,0±0,5	25,2±0,8	15,2±0,5
5. Митотический индекс (%)			
Крупный	6,7±0,40	8,65±0,69	6,3±0,29
Средний	5,65±0,56	8,24±0,77	5,46±0,76
Малый	9,15±0,68	6,42±1,04	4,54±0,55

Бронхиальное дерево новорожденных крыс выстлано однослойным эпителием (двухрядным в главных бронхах, переходящим в однорядный по мере уменьшения калибра), содержащим реснитчатые и нереснитчатые малодифференцированные (базальные и промежуточные) эпителиоциты (рис. 1). Доля реснитчатых эпителиоцитов в этот период минимальна: 46,2±1,5 % – в главных, 49,8±3,4 % – в долевых и 46,7±1,1 % – в сегментарных. В течение последующих двух недель доля реснитчатых эпителиоцитов в пласте долевых и сегментарных бронхах значительно увеличивается – в среднем на 10 % ($p < 0,01$), тогда как в главных бронхах их количество остается примерно на том же уровне. К первому месяцу постнатального онтогенеза содержание реснитчатых клеток возрастает по сравнению с новорожденными в долевых и сегментарных бронхах примерно на 20,7 % и 25 % соответственно ($p < 0,001$), а в главных бронхах – лишь на 5,8 %.

Бокаловидные клетки в бронхах крыс можно идентифицировать в эпителиальном пласте, начиная лишь с 14 суток, и их доля в этот период минимальна и составляет 1,3±0,2 % в главных и долевых бронхах, а в сегментарных почти в 2 раза меньше – лишь 0,7±0,1 %. К 1 месяцу их доля в главных и долевых бронхах возрастает до 4,5 % ($p < 0,01$), а в сегментарных – лишь на 0,1 %. Доля вставочных клеток

в главных бронхах на протяжении первого месяца жизни животных составила около 30 %, в то время как в долевым и сегментарным бронхам их доля снизилась с 38,1 % и 36,0 % на 1 сутки до 16,5 % и 15,2 % соответственно ($p < 0,001$).

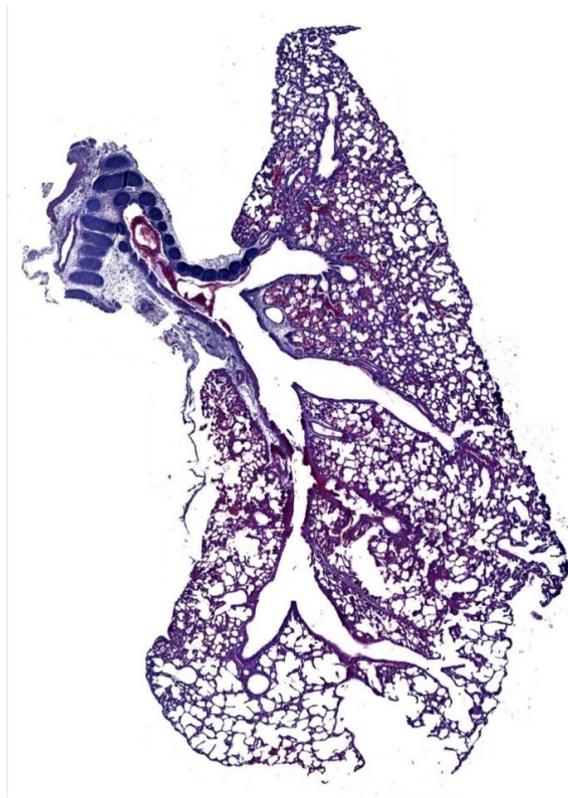


Рисунок 1. Скан лёгкого новорожденной крысы: ГБ – главный бронх, ДБ – долевым бронх, СБ – сегментарный бронх. Об. 20х, окраска ГЭ; Б – главный бронх, 30 сут. Об. 100х, окраска по Шиффу; В – долевым бронх, 14 сут. Об. 40х, окраска на Ki-67.

В количественных показателях базальных эпителиоцитов имеется тенденция к увеличению в первые 2 недели жизни крыс с 20,7 % до 24,6 % в главных и с 12,1 % до 15,5 % ($p < 0,05$) в долевым бронхам, после этого данные показатели снижаются практически вдвое ($p < 0,001$). В сегментарным бронхам наблюдается другая картина: доля базальных клеток плавно снижается на протяжении всего первого месяца постнатального онтогенеза с 17,3 % на 1 сут. до 15,7 % на 14 сут. и 12,3 % в 1 мес. ($p < 0,01$). При определении пролиферативной активности эпителиального пласта ядерный маркер пролиферации Ki-67 обнаружен только в популяции малодифференцированных эпителиоцитов – вставочным и базальным, тогда как в высокодифференцированных клетках – реснитчатых и бокаловидных – не был обнаружен. В главных бронхах индекс пролиферации у новорожденных крыс равен $6,7 \pm 0,4$ %, на 14 суток этот показатель увеличивается до $8,65 \pm 0,69$ %, а к 1 месяцу снова снижается до $6,3 \pm 0,29$ % ($p < 0,05$). В долевым бронхам наблюдается похожая картина. А в сегментарным бронхам, напротив, на 1 сутки пролиферативная активность эпителиального пласта является максимальной – $9,15 \pm 0,68$ %, а затем она постепенно снижается на протяжении всего периода наблюдения.

Заключение

Респираторный эпителий бронхов развивается и функционирует как единая тканевая система, однако в период становления дефинитивной структуры легких темп гистогенетических процессов в различных отделах бронхиального дерева неодинаков. Выявленные структурные и пролиферативные особенности эпителиального пласта показывают, что наиболее интенсивная структурная дифференцировка популяции реснитчатых клеток характерна для мелких бронхов.

Литература

1. Завалий М. А. Морфогенез мерцательного эпителия // Ринологія. 2014. № 1. С. 38–49.
2. Западнюк И. П., Западнюк В. И., Захария Е. А. Лабораторные животные. Разведение, содержание и использование в эксперименте. Киев: Вища школа, 1974. 303 с.

3. Захарова Г. П., Янов Ю. К., Шабалин В. В. Мукоцилиарная система верхних дыхательных путей. СПб.: Диалог, 2010. 360 с.
4. Павлов А. В., Есев Л. И. Гистофизиология эпителия трахеи у крыс в постнатальном онтогенезе // Морфология. 2014. № 146 (6). С. 80–86.
5. Шубникова Е. А. Эпителиальные ткани // Руководство по гистологии. В 2 томах. Т. I. 2-е изд. СПб.: СпецЛит, 2011. С. 124–202.
6. Kawamata S., Fujita H. Fine structural aspects of the development and aging of the tracheal epithelium of mice // Arch. Histol. Jpn. 1983. № 46 (3). P. 355–372.
7. Leigh M. W., Gambling T. M., Carson J. L. Postnatal development of tracheal surface epithelium and submucosal glands in the ferret // Exp. Lung. Res. 1986. № 10 (2). P. 153–169.
8. Puchelle E., Zahm J. M., Bertrand A. Influence of age on bronchial mucociliary transport // Scand. J. Resp. Dis. 1979. № 60. P. 307–313.
9. Van Winkle L. S., Fanucchi M. V., Miller L. A. Epithelial cell distribution and abundance in rhesus monkey airways during postnatal lung growth and development // J. Appl. Physiol. 2004. № 97 (6). P. 2355–2363.
10. Yager J. A., Ellman H., Dulfano M. J. Human ciliary beat frequency at three levels of the tracheobronchial tree // Am. Revol. Respir. Dis. 1980. № 121 (4). P. 661–665.

Cellular composition of the epithelium of the bronchial tree of rats in early postnatal ontogenesis and its proliferative potential

N. A. Tyumina, K. G. Kemoklidze

Yaroslavl State Medical University,
5 Revolutionary str., Yaroslavl, 150000

E-mail: Natellamail@mail.ru

On histological preparations stained by histochemical and immunohistochemical methods, the ciliated epithelium of large (main), medium (lobar) and small (segmental) bronchi of the lungs of 15 Wistar rats from birth to reaching the infantile period (1 month) was studied. Differentiation of the cells of the epithelial layer occurs most intensively during the first month of the animal's life in the lobar and segmental bronchi: during this period, the proportion of ciliated cells in the epithelium increases by about 10 %, and the proportion of intercalated cells decreases by almost 20 %. In the main bronchi, these indicators are practically unchanged. Starting from the 14th day, goblet cells begin to be identified, the proportion of which in the main and lobar bronchi by 1 month. About 5.5 times higher than in segmental ones. The proportion of basal epitheliocytes in the bronchi of large and medium caliber by the 14th day of postnatal ontogenesis slightly increases, as well as the proliferative activity of the cells of the epithelial layer, and then decreases by almost 1.5 times. In small-caliber bronchi, the proportion of basal cells and proliferative activity gradually decrease throughout the entire observation period. During the first month of postnatal ontogenesis, there are significant changes in the cellular composition of the epithelial layer in the bronchi of different calibers. At the same time, the epithelium of the bronchial tree develops as a single tissue system.

Keywords: respiratory epithelium; bronchi; proliferation marker; postnatal ontogenesis

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ
И ПРИКЛАДНАЯ ХИМИЯ

Исследование селективности моновосстановления 1-het-2,4-динитробензолов

Р. С. Бегунов, А. В. Четвертакова

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: begunov@bio.uniya.ac.ru

Исучено влияние природы восстанавливающего агента на селективность процесса моновосстановления 2,4-динитробензолов, содержащих в качестве заместителя морфолиновый, пиперидиновый, N-метилпиперазиновый или пирролидиновый цикл. Применение SnCl_2 , FeCl_2 и TiCl_3 приводило к восстановлению исключительно орто-нитрогруппы. Смесь изомерных нитроанилинов образовывалась при использовании Na_2S .

Ключевые слова: селективность; моновосстановление; динитроарены; предельные азагетероциклы; нитроанилины

Нитроанилины находят широкое применение для получения практически ценных продуктов [1; 2; 3; 4; 5; 6]. Особенно интересны их производные, содержащие в орто-положении к аминогруппе предельные азотсодержащие гетероциклы. Такие соединения могут быть использованы для формирования в ходе реакции окисления конденсированных гетероциклических структур [7; 8; 9; 10; 11] – прекурсоров биологически активных препаратов.

Важнейшим методом получения ароматических нитроаминов является реакция моновосстановления одной из нескольких NO_2 -групп в полинитроароматических соединениях [12]. В литературе имеется ряд удачных примеров использования этого метода для синтеза нитроанилинов [13; 14; 15; 16; 17]. Однако в большом количестве работ отмечается образование смеси изомеров [18; 19; 20; 21]. Таким образом, вопрос о том, какая из нескольких неэквивалентных нитрогрупп в полинитроаренах будет восстанавливаться в первую очередь, до сих пор остается открытым для большого числа соединений.

Поэтому в данной работе была исследована селективность процесса моновосстановления 2,4-динитробензолов, содержащих в качестве заместителя морфолиновый **1a**, пиперидиновый **1b**, N-метилпиперазиновый **1c** или пирролидиновый **1d** цикл. Для подбора условий синтеза, в которых селективно восстанавливается только орто-нитрогруппа, использовались различные восстанавливающие агенты: Na_2S , SnCl_2 , FeCl_2 и TiCl_3 .

При моновосстановлении 1-Het-2,4-динитробензолов (**1a-d**) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в основных условиях анализ состава реакционной смеси показал наличие двух изомерных нитроанилинов (табл. 1).

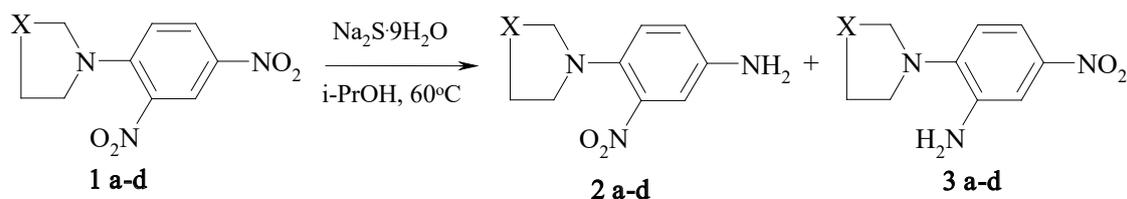


Схема 1.

Таблица 1

Результаты моновосстановления 1-Het-2,4-динитробензолов (1 a-d) Na_2S

№	X	Σ Выход, %	Соотношение 3:2
1	-O-CH ₂ -	94.6	1:1.51
2	-CH ₂ -CH ₂ -	92.9	1:1.29
3	-N(CH ₃)-CH ₂ -	93.8	1:1.44
4	-CH ₂ -	96.3	1:1.34

В большем количестве происходило образование продукта восстановления *n*-нитрогруппы, который был выделен в индивидуальном виде экстракцией реакционной массы гексаном.

В ¹H ЯМР спектрах моноаминопродуктов **2 a-d** присутствовали сигналы от соответствующего количества алифатических протонов, сигнал удвоенной интенсивности протонов аминогруппы, имеющий

вид синглета, и 3 сигнала ароматических протонов. Следует отметить anomальное положение сигналов ароматических протонов H^2 , H^5 , H^6 . С учетом аддитивных схем по коэффициентам Биби-Стернхелла [22] в самом слабом поле с наибольшим значением химического сдвига должен быть сигнал протона H^2 – дублет с *m*-константой, а сигнал протона H^5 – дублет с *o*-константой – должен иметь наименьший химический сдвиг среди ароматических протонов. Для примера на рисунке 1 представлен 1H ЯМР спектр 3-нитро-4-морфолин-4-иланилина.

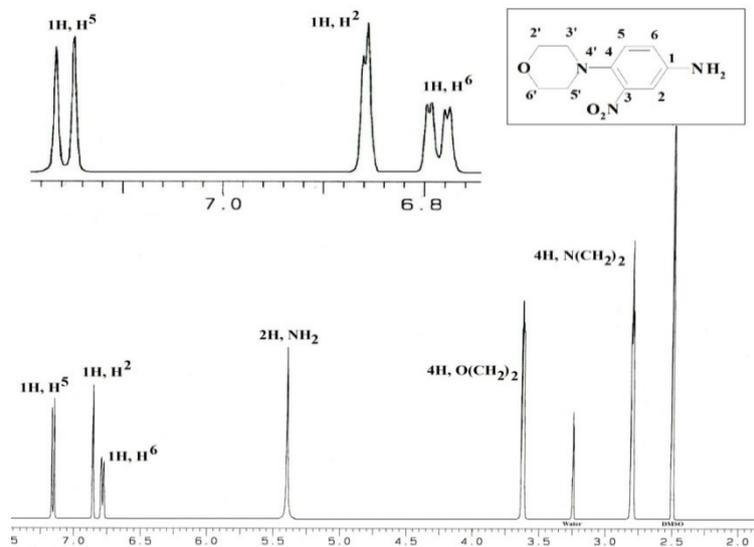


Рисунок 1. 1H ЯМР спектр 3-нитро-4-морфолин-4-иланилин (**2a**) ("BrukerDRX-400", 400 МГц, $DMCO-d_6 + CCl_4$).

С целью объяснения данного факта методом РСА монокристаллов были изучены геометрические параметры 1-(2,4-динитрофенил)морфолина, структуры, содержащей *орто*- и *пара*-нитрогруппы (рис. 2).

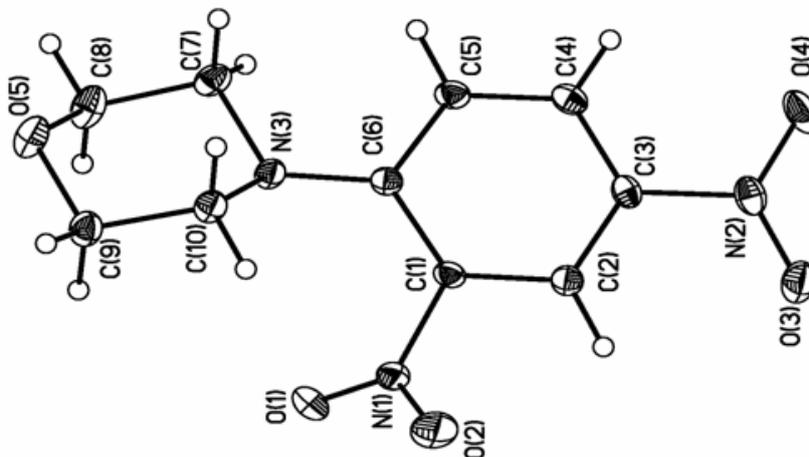


Рисунок 2. Общий вид молекулы 1-(2,4-динитрофенил)морфолина в представлении атомов тепловыми эллипсоидами ($p=50\%$) (по данным РСА).

Оказалось, что нитрогруппа, находящаяся в *o*-положении по отношению к гетероциклическому фрагменту, развернута относительно плоскости бензольного кольца на 84° . Подобное положение нитрогруппы неизбежно ведет к изменению ее влияния на электронную структуру молекулы в отличие от *para*-нитрогруппы, которая расположена в плоскости бензольного кольца. Было сделано предположение, что именно особенности пространственного расположения нитрогруппы в 3-нитро-4-Нет-анилине влияют на распределение электронной плотности на атомах углерода, уменьшая ее дезэкранирующее действие, приводят к столь нехарактерному 1H ЯМР спектру.

При восстановлении 1-Нет-2,4-динитробензолов $SnCl_2$, взятых для 100 % конверсии одной нитрогруппы, в соляной кислоте при $60^\circ C$ в течение 10 минут из двух возможных изомерных нитроанилинов был получен только один аминопродукт (**3 a-d**).

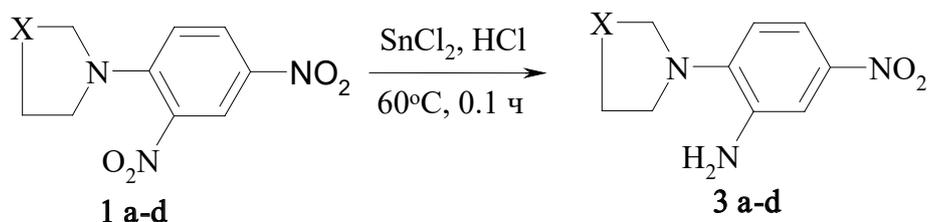


Схема 2.

Аналогично происходило моновосстановление и других динитросубстратов (табл. 2). При этом смена восстанавливающего агента не меняла конечной картины. В реакционной массе присутствовал только продукт восстановления *орто*-нитрогруппы.

Таблица 2

Результаты моновосстановления 1-Het-2,4-динитробензолов (1 a-d) [60°C, кислый водно-спиртовой раствор, 0.1 ч]

№	X	Выход, %			Продукт		
		SnCl ₂	TiCl ₃	FeCl ₃	SnCl ₂	TiCl ₃	FeCl ₃
1	-O-CH ₂ -	93,3	92,1	97,4	3a	3a	3a
2	-CH ₂ -CH ₂ -	91,7	93,9	98,3	3b	3b	3b
3	-N(CH ₃)-CH ₂ -	94,6	95,3	92,2	3c	3c	3c
4	-CH ₂ -	98,3	96,1	97,5	3d	3d	3d

Анализ данных ¹H ЯМР-спектров полученных соединений показал присутствие в сильнополюсной области спектра в зависимости от природы гетероцикла сигналов от 8, 10 или 11 алифатических протонов, а также полосы поглощения аминогруппы в области 5.2–5.3 м.д. и 3-х ароматических протонов, которые имели ожидаемое значение химических сдвигов. Так, в ¹H ЯМР спектре 5-нитро-2-морфолин-4-иланилина (3a) вид и положение ароматических протонов 6.98 м.д. дублет с *орто*-константой H³, 7.43 м.д. дублет дублетов H⁴ и 7.53 м.д. дублет с *орто*-константой H⁶ позволили сделать вывод о восстановлении *орто*-нитрогруппы (рис. 3). Такой порядок расположения сигналов ароматических протонов подтверждал сделанный выше вывод об уменьшении дезэкранирующего действия нитрогруппы, выведенной из плоскости бензольного кольца.

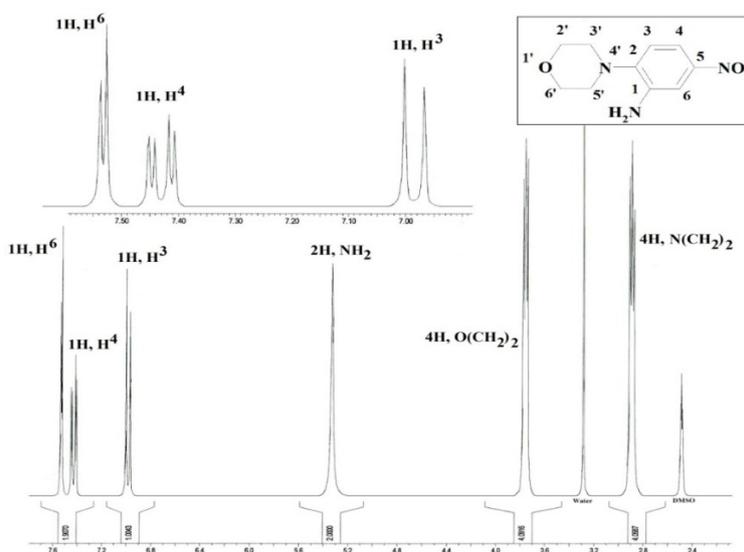


Рисунок 3. ¹H ЯМР спектр 5-нитро-2-морфолин-4-иланилина (3a) ("BrukerDRX-400", 400 МГц, ДМСO-d₆+CCl₄).

Таким образом, для восстановления *орто*-нитрогруппы в 2,4-динитросубстрате, содержащем предельные азагетероциклы, необходимо использовать SnCl₂, FeCl₂ или TiCl₃.

Литература

1. Pinheiro H. M., Touraud E., Thomas O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters // *Dyes Pigm.* 2004. Vol. 61. P. 121–139.
2. Bindra A. P. Heat stable laked monoazo red pigment. Patent EP1668081. 2006.
3. Waware U. S., Hamouda A. M. S., Majumdar D. Synthesis, characterization and physicochemical studies of copolymers of aniline and 3-nitroaniline // *Polymer Bulletin.* 2019. Vol. 77. № 9. P. 4469–4488.
4. Electro-optical effects of organic N-benzyl-2-methyl-4-nitroaniline dispersion in nematic liquid crystals / P. Selvaraj, K. Subramani, B. Srinivasan, C.-J. Hsu, C.-Y. Huang // *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10.
5. Conoci S., Petralia S., Sortino S. Use of nitroaniline derivatives for the production of nitric oxide. Patent US 8440849. 2013.
6. Wei H. Y.; Xu C. H.; Zhou P. H. Method for synthesizing intermediate of Bendamustine hydrochloride. Patent CN 108358848. 2018.
7. Synthesis and Toxicity of New Ring-Fused Imidazo[5,4-f]benzimidazolequinones and Mechanism Using Amine N-Oxide Cyclizations / V. Fagan, S. Bonham, P. McArdle, M. P. Carty, F. Aldabbagh // *European Journal of Organic Chemistry.* 2012. 2012 (10). P. 1967–1975.
8. Xue D., Long Y.-Q. Metal-Free TEMPO-Promoted C(sp³)-H Amination To Afford Multisubstituted Benzimidazoles // *The Journal of Organic Chemistry.* 2014. 79 (10). P. 4727–4734.
9. One-Pot Hydrogen Peroxide and Hydrohalic Acid Induced Ring Closure and Selective Aromatic Halogenation To Give New Ring-Fused Benzimidazoles / M. Gurry, M. Sweeney, P. McArdle, F. Aldabbagh // *Organic Letters.* 2015. № 17 (11). P. 2856–2859.
10. Greener synthesis using hydrogen peroxide in ethyl acetate of alicyclic ring-fused benzimidazoles and anti-tumour benzimidazolequinones / M. Sweeney, M. Gurry, L.-A. J. Keane, F. Aldabbagh // *Tetrahedron Letters.* 2017. № 58 (36). P. 3565–3567.
11. One-Pot Synthesis of Dihalogenated Ring-Fused Benzimidazolequinones from 3,6-Dimethoxy-2-(cycloamino) anilines Using Hydrogen Peroxide and Hydrohalic Acid / M. Sweeney, L.-A. J. Keane, M. Gurry, P. McArdle, F. Aldabbagh // *Organic Letters.* 2018. № 20. P. 6970–6974.
12. Porter H. K. The Zinin Reduction of Nitroarenes // *Organic Reactions.* 1973. Vol. 20. № 4. P. 455–481.
13. Selective Partial Hydrogenation of Dinitrobenzenes to Nitroanilines Catalyzed by Ru / J. Hou, Y. Ma, Y. Li, F. Guo, L. Lu // *C. Chemistry Letters.* 2008. Vol. 37. № 9. P. 974–975.
14. Grieco G., Blaque O. Microwave assisted reduction of aromatic nitro compounds with novel oxo-rhenium complexes // *Applied Organometallic Chemistry.* 2021.
15. Theodoridis G., Manfredi M. C., Krebs J. D. Selective hydrogenation of polynitroaromatic derivatives with noble metal catalysts in the presence of catalytic amounts of iron // *Tetrahedron Letters.* 1990. Vol. 31. № 43. P. 6141–6144.
16. Terpkko M. O., Heck R. F. Palladium-catalyzed triethylammonium formate reductions. 3. Selective reduction of dinitroaromatic compounds // *The Journal of Organic Chemistry.* 1980. Vol. 45. № 24. P. 4992–4993.
17. Gold supported on titania for specific monohydrogenation of dinitroaromatics in the liquid phase / S. S. Liu, X. Liu, L. Yu, Y. M. Liu, H. Y. He, Y. Cao // *Green Chemistry.* 2014. Vol. 16. № 9. P. 4162–4169.
18. Pd-activated carbon catalysts for hydrogen ation and Suzukire actions / E. Guillén, R. Rico, J. M. López-Romero, J. Bedia, J. M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero // *Applied Catalysis A: General.* 2009. Vol. 368. № 1-2. P. 113–120.
19. Biomass sucrose derived cobaltnitrogen-doped carbon for catalytic transfer hydrogenation of nitroarenes with formic acid / M. Yuan, Y. Long, J. Yang, X. Hu, D. Xu, Y. Zhu, Z. Dong // *ChemSusChem.* 2018. Vol. 11. № 23. P. 4156–4165.
20. Change in Regioselectivity in the Monoreduction of 2,4,6-Trinitrotoluene with Titanium(III) and Vanadium(II) Ions in the Presence of Iron(II) and Copper(II) Salts / V. N. Leibzon, L. V. Michalchenko, M. Y. Leonova, V. P. Gulytai // *Russian Chemical Bulletin.* 2005. Vol. 54. № 5. P. 1203–1207.
21. Selective functionalisation of TNT for sensitive detection by SERRS / C. J. McHugh, R. Keir, D. Graham, W. E. Smith // *Chemical Communications.* 2002. № 6. P. 580–581.
22. Estimation of the chemical shifts of aromatic protons using additive increments / J. Beeby, S. Sternhell, T. Hoffmann-Ostenhof, E. Pretsch, W. Simon // *Anal. Chem.* 1973. V. 45. № 8. P. 1572–1582.

Investigation of the selectivity of monoreduction of 1-het-2,4-dinitrobenzenes

R. S. Begunov, A. V. Chetvertakova

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: begunov@bio.uniyar.ac.ru

The influence of the nature of the reducing agent on the selectivity of the monoreduction process of 2,4-dinitrobenzenes containing morpholine, piperidine, N-methylpiperazine or pyrrolidine cycle as a substitute has been studied. The use of SnCl₂, FeCl₂ and TiCl₃ led to the restoration of the ortho-nitro group exclusively. A mixture of isomeric nitroanilines was formed using Na₂S.

Keywords: selectivity; monoreduction; dinitroarenes; saturated azaheterocycles; nitroanilines

Исследование процессов адсорбции и десорбции ионов кальция различными продуктами питания

К. О. Голицына, Н. А. Наронова, Н. А. Белоконова

Уральский государственный медицинский университет,
ул. Репина, 3, Екатеринбург, 620028

E-mail: crianlen@gmail.com

Определение биодоступности макро- и микроэлементов, поступающих в организм с продуктами питания, имеет важное значение при коррекции рациона питания и устранении дисэлементозов. В статье рассмотрены процессы десорбции кальция из продуктов питания и показано влияние состава и способа приготовления продукта на степень извлечения кальция. Показано, что на адсорбцию кальция различными овощами и фруктами влияет термообработка.

Ключевые слова: ионы кальция; адсорбция; десорбция; продукты питания; профилактика дефицита кальция

Актуальность. Кальций является одним из важнейших неорганических элементов в метаболизме человека с достаточно высокой дозой потребления. В соответствующих концентрациях и при хорошей усвояемости кальций формирует здоровые зубы, крепкие и прочные кости, развитую мускулатуру, эластичную, упругую кожу, здоровую нервную систему, регулирует ритм сердцебиения, формирует осанку, четкий ум и здоровые внутренние органы. Ионы кальция влияют на проницаемость мембран, свертывание крови и сокращение мышц. Недостаток кальция в крови ведет к раздражительности, неврозам, депрессии [1].

Потребность в кальции зависит от возраста. Для взрослых норма составляет от 800 до 1000 миллиграммов в сутки (мг), а для детей – от 800 до 1200 мг в сутки из-за интенсивного роста скелета. Большая часть кальция, поступающего в организм человека с пищей, содержится в молочных продуктах (молоко, сыры, йогурты), оставшийся кальций приходится на мясо, рыбу (консервированный лосось и сардины) и некоторые растительные продукты (бобовые, растительное молоко) [4]. Всасывание происходит как в толстом, так и в тонком кишечнике и облегчается кислой средой, витамином Д и витамином С, лактозой, ненасыщенными жирными кислотами. Доступность кальция зависит от ряда факторов, в том числе и от содержания магния. Согласно литературным данным, при недостатке магния в кальциевом обмене ионы кальция «вымываются» из костей и осаждаются в почках (почечные камни) и мышцах. Также необходимо учитывать, что не все формы кальция, поступающие с пищей, легко усваиваются организмом или усваиваются одинаково эффективно [2].

Продолжительное отсутствие в рационе кальция может вызвать сонливость, дефекты роста, запоры. Более глубокий дефицит приводит к постоянным мышечным судорогам, болям в суставах и остеопорозу. Недостаток кальция может вызывать множество заболеваний. Злоупотребление кофе и алкоголем может быть причиной дефицита кальция, так как часть его выводится с мочой. Избыточные дозы кальция и витамина Д могут вызвать гиперкальциемию, после которой следует интенсивная кальцификация костей и тканей (в основном затрагивает мочевыделительную систему).

На сегодняшний день существует достаточное количество информации о содержании ионов кальция в различных продуктах питания, однако факторы, влияющие на изменение содержания ионов кальция, изучены крайне мало.

Цель – изучить влияние различных факторов на процессы адсорбции и десорбции ионов кальция из различных продуктов питания.

Материалы и методы. Продукты питания (15 образцов) были разделены на три группы:

- крупы: Образец 1 – Хлопья гречневые «Увелка»; Образец 2 – Крупа гречневая зеленая «Эндакси»; Образец 3 – Гречневая крупа «O,Green»; Образец 4 – Крупа гречневая «Маркет Перекрёсток»; Образец 5 – Крупа гречневая на развес; Образец 6 – Рис круглозерный «Агрокультура»; Образец 7 – Рис длиннозерный, пропаренный «GOLD Агро-Альянс»; Образец 8 – Рис круглозерный; Образец 9 – Рис «PROSTO».
- овощи: Образец 10 – Картофель; Образец 11 – Редька; Образец 12 – Морковь.
- фрукты: Образец 13 – Банан; Образец 14 – Слива; Образец 15 – Яблоко.

Концентрация ионов кальция в водных растворах определялась трилометрическим методом: к 5 мл исследуемого раствора добавляли 5 мл аммиачного буфера, индикатор мурексид. Исследуемый раствор титровали из бюретки трилоном Б ($C^3 = 0,01$ н) до точки эквивалентности.

Экстракция проводилась в дистиллированной воде из образцов массой 5 г в течение 20, 40, 60 минут. Экстракции подвергали сырые и термообработанные продукты питания.

Адсорбция проводилась образцами массой 5 г из растворов, содержащих ионы кальция (концентрация растворов 0,01 моль экв/л; 0,005 моль экв/л, 0,0025 моль экв/л), в течение 20, 40, 60 минут.

Электропроводимость водных растворов измеряли с помощью кондуктометра Анион 7000 (Инфраспак-аналит, Россия).

Обработку экспериментальных данных осуществляли в пакете Microsoft Excel 2020.

Обсуждение результатов. Известно, что минеральный состав круп зависит от региона произрастания и способа обработки зерна. Анализ экспериментальных данных (табл. 1) показывает, что больше всего ионов кальция экстрагировали из образца риса – Образец 9 – и из образца гречи – Образец 4. Для разных марок гречи, подвергшейся различным видам обработки, содержание экстрагированного кальция варьируется от 0 (Образец 3) до 34,0 мг/л (Образец 4). Важно отметить, что пропарка как процесс обработки крупы не оказывает влияния на процесс экстракции кальция. Для риса разных марок содержание экстрагированного кальция варьируется не так сильно, как для гречи: от 6 до 14 мг/л. На степень связывания кальция влияет и аминокислотный состав круп: чем более устойчивым является соединение кальция, тем труднее его экстрагировать. Однако авторами [3] показано, что для гречи наибольший процент перехода кальция в раствор наблюдается в горячем молоке, следовательно, способ приготовления крупы также влияет на степень извлечения кальция в раствор.

Таблица 1

Содержание ионов кальция, экстрагированных из круп в горячей воде

Образец крупы		C(Ca) в воде, мг/л
Образцы гречи	Образец 1	16,0±0,01
	Образец 2	8,0±0,01
	Образец 3	0,0
	Образец 4	34,0±0,01
	Образец 5	28,0±0,01
Образцы риса	Образец 6	8,0±0,01
	Образец 7	6,0±0,01
	Образец 8	7,0±0,01
	Образец 9	14,0±0,01

Величина электропроводимости коррелирует с содержанием ионов кальция в водных вытяжках. Динамика содержания ионов в растворе при экстракции из сырого продукта отсутствует или минимальна в пределах погрешности измерения прибора, но для образцов вареных овощей наблюдается тенденция к возрастанию содержания ионов в растворе с увеличением времени выдержки. Это можно объяснить тем, что в процессе варки происходит разрушение срединных пластинок вследствие деструкции протопектина (основного компонента срединной пластинки). При этом образуется растворимый в воде пектин и снижается механическая прочность растительной ткани овощей и плодов. Гидролиз протопектина начинается при достижении температуры 60°C и заметно интенсифицируется при температуре 80°C и выше. Под действием горячей воды происходит деструкция протопектина за счет разрыва водородных связей между этерифицированными остатками галактуроновых кислот и хелатных связей (солевых мостиков), образованных ионами двухвалентных металлов (кальция, магния) между соседними цепями рамногалактуронана. Не исключается при этом и гидролиз гликозидных связей. Механизм размягчения растительных тканей рассматривают как ионообменную реакцию между ионами одновалентных металлов (калия, натрия), содержащихся в клетках растительной ткани, и ионами двухвалентных металлов (кальция, магния), образующих в молекуле протопектина хелатные связи (солевые мостики), таким образом происходит активное высвобождение ионов кальция в раствор. Данные по содержанию ионов кальция в овощах и фруктах, а также справочные данные приведены в табл. 2.

При определении ионов кальция в водных растворах после процесса десорбции из различных продуктов питания экспериментальные данные незначительно отличаются от литературных. Для сырых продуктов питания экспериментальные данные при экстракции минимум в 6 раз меньше, тогда как для термообработанных минимум в 3,75 раза, что связано с формой соединений кальция в продуктах питания:

ионы кальция входят в состав продуктов питания не только в виде растворимых солей, но и в виде устойчивых комплексных соединений. При этом данные соединения не разлагаются не только во внешних условиях, но и, предположительно, под действием внутренней среды организма, таким образом, часть ионов кальция, входящего в состав пищевого продукта, не усваивается.

Таблица 2

Максимальное содержание экстрагированных ионов кальция из овощей и фруктов

№ образца	Сведения о содержании Ca ²⁺ , мг/г		
	согласно литературным данным	экстрагированного из сырого овоща или фрукта	экстрагированного из термообработанного (варка) овоща или фрукта
Образец 10	0,12	0,019±0,001	0,032±0,001
Образец 11	0,30	0,049±0,001	0,062±0,001
Образец 12	0,33	0	0,048±0,001
Образец 13	0,05	0,008±0,001	0,012±0,001
Образец 14	0,06	0,010±0,001	0,014±0,001
Образец 15	0,06	0	0,080±0,001

В процессе исследования адсорбции ионов кальция продуктами питания варьировали не только время адсорбции (время эксперимента в интервале от 20 до 60 минут), но и концентрацию растворов (C₀(Ca²⁺ от 0,0025н до 0,01н) (рис. 1).

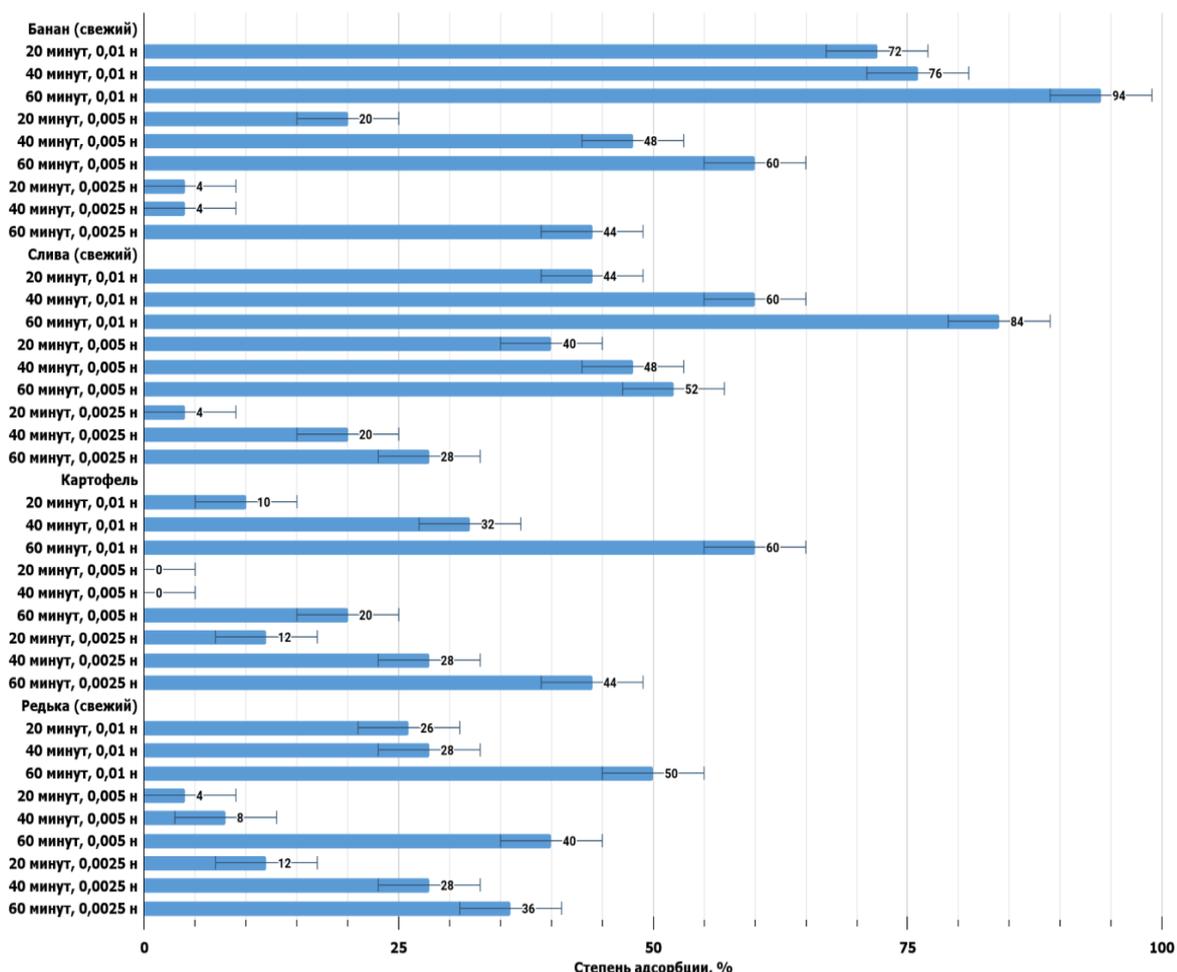


Рисунок 1. Степень адсорбции продуктами питания.

Анализ данных показывает, что степень адсорбции варьирует в широких интервалах (0 % – 94 %). Степень адсорбции Образца 13 достигает 94 % через 60 минут после начала эксперимента из раствора с концентрацией 0,01н. При этих же самых условиях (время эксперимента – 60 минут, масса адсорбента – 5,0 г) степень адсорбции Образца 11 составляет 50 %. Через 20 минут после начала эксперимента из раствора с концентрацией 0,01н меньше всего адсорбирует Образец 10 (степень адсорбции равна 10 %), что, безусловно, связано с минимальным количеством пектиновых продуктов в данном образце согласно литературным данным. При разбавлении концентрированных растворов в 2 раза ($C^{\circ}(\text{Ca}^{2+} = 0,005\text{н})$) максимальная степень адсорбции больше всего уменьшается для Образца 13 – на 34 %, а меньше всего для Образца 11 – на 10 %. При разбавлении растворов еще в 2 раза ($C^{\circ}(\text{Ca}^{2+} = 0,0025\text{н})$) степень адсорбции уменьшается для Образца 14 на 24 %, для Образца 13 (16 %), для Образца 11 (4 %), а для Образца 10 степень адсорбции увеличивается на 24 %, что можно объяснить медленным процессом набухания в водном растворе крахмала, содержащегося в Образце 10, при этом структура крахмала становится более пористой, что способствует увеличению степени адсорбции ионов кальция данным пищевым сорбентом.

Выводы

1. Из пищевого продукта в процессе десорбции выделяется лишь часть ионов кальция, которая входит в состав продукта питания в виде растворимых солей, что необходимо учитывать в процессе приготовления пищи и составлении рациона питания.

2. Степень адсорбции ионов кальция пищевыми адсорбентами находится в прямопропорциональной зависимости от времени адсорбции, от концентрации раствора, содержащего ионы кальция и от состава адсорбента. Для профилактики различных заболеваний необходимо не только знать исходное содержание ионов кальция, но и понимать, что продукты питания обладают свойствами адсорбента, которые могут при контакте с обогащенными системами по ионам кальция (например, вода, кисломолочные продукты) адсорбировать их, что существенно изменит состав и биодоступность ионов кальция.

Литература

1. Батурин А. К., Шарафетдинов Х. Х., Коденцова В. М. Роль кальция в обеспечении здоровья и снижении риска развития социально значимых заболеваний // Вопросы питания. 2022. Т. 91. №. 1 (539). С. 65–75.

2. Михеева Л. А., Брынских Г. Т., Миронычева Т. С. Сравнительный анализ содержания кальция в кальций-содержащих фармацевтических препаратах и биологически активных добавках // Ульяновский медико-биологический журнал. 2013. №. 1. С. 104–108.

3. Определение биодоступности основных минеральных элементов в безмолочных и молочных гречневых кашах / О. С. Протасова и др. // Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения. Сборник статей «V Международная (75 Всероссийская) научно-практическая конференция». Екатеринбург: Уральский государственный медицинский университет, 2020. № 1.

4. <https://www.osteoporosis.foundation/patients/prevention/calcium>, Recommended daily calcium intake, International Osteoporosis Foundation (дата обращения: 27.05.2023).

Study of the processes of adsorption and desorption of calcium ions by various food products

K. O. Golitsyna, N. A. Naronova, N. A. Belokonova

Ural State Medical University,
3 Repina str., Yekaterinburg, 6200028
E-mail: crianlen@gmail.com

Determination of the bioavailability of macro- and microelements entering the body with food is important in correcting the diet and eliminating dyselementoses. The article discusses the processes of calcium desorption from food products and shows the effect of the composition and method of preparation of the product on the degree of calcium extraction. It has been shown that calcium adsorption by various vegetables and fruits is affected by heat treatment.

Keywords: calcium ions; adsorption; desorption; food; prevention of calcium deficiency

Влияние постоянного магнитного поля на плазму крови человека

В. А. Мошарева¹, Е. А. Гузов¹, В. Н. Казин¹, В. В. Макарынь²

¹Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

²Ярославский государственный технический университет,
Московский проспект, 88, Ярославль, 150023

E-mail: kaz@uniyar.ac.ru

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на плазму крови человека методом электрофореза в гелях. Обнаружены разнонаправленные тенденции в изменениях значений индексов электрофоретической подвижности и количественных соотношений отдельных белковых фракций и обсуждены их причины.

Ключевые слова: магнитное поле; электрофорез; белковые фракции; индекс электрофоретической подвижности; конформация белка

Электрофорез на протяжении последних десятилетий традиционно занимает важное место при исследовании белков, являясь одним из самых чувствительных методов. Метод позволяет разделять макромолекулы по размерам, пространственной конфигурации, вторичной структуре и заряду, что в сочетании с простотой и удобством в использовании делает его незаменимым не только для качественного, но и для количественного анализа макромолекул [1]. Скорость движения молекулы в поле единичной напряжённости называется электрофоретической подвижностью и является важной характеристикой вещества.

В работе [2], посвященной изучению процессов агрегации в суспензиях биологических макромолекул и в крови под действием внешних магнитных полей, обсуждаются возможные механизмы наблюдаемых явлений. Одним из механизмов влияния магнитного поля на процессы агрегации может быть следующая цепь событий: ориентация макромолекул или их участков во внешнем постоянном поле, конформационные изменения молекулы, изменение свойств поверхностей агрегирующих частиц.

При превышении определенного энергетического барьера воздействия внешних сил белковые молекулы способны к варьированию формы и линейных размеров, а именно, ограничению вращения звеньев вокруг валентных связей и, следовательно, изменению конформаций. В отсутствие внешних воздействий макромолекулы приобретают наиболее вероятную упорядоченную форму. Одним из малоизученных факторов, приводящих к изменению состояния белков, является воздействие на биообъект электромагнитного поля [3].

В работах [4; 5] изучено влияние магнитного поля частотой 8 Гц и индукцией 25 мкТл на собственную флуоресценцию сывороточного альбумина в воде и смеси вода – бензол. Показано, что воздействие магнитного поля на растворы альбумина приводит к изменениям пространственной структуры макромолекулы. По изменению параметров флуоресценции белков показано, что под влиянием слабых постоянных полей (с индукцией 30–50 мкТл) и низкочастотных переменных магнитных полей (частота 1÷10 Гц, индукция 10÷100 нТл) происходят изменения их функциональной активности, которые могут быть связаны с обратимыми изменениями в третичной структуре белков.

Цель работы – изучение влияния МП на плазму крови человека методом электрофореза в гелях.

Материалы и методы. Объектом исследования служила плазма крови человека. Образцы плазмы крови получали на базе медико-диагностического центра. У испытуемых от 19 до 30 лет без серьезных заболеваний отбирали 9 мл крови в вакуумную пробирку с 3,8 % цитратом натрия (соотношение крови к плазме 9:1). Плазму получали центрифугированием цельной крови (1000g, время 15 мин). Полученная плазма разделялась на две пробы. Первая – контрольная проба, вторая помещалась в постоянное магнитное поле на 60 мин. Далее проводился электрофорез в полиакриламидном геле (ПААГе) (Прибор «Реанал», источник питания «Эльф-8»). По результатам экспериментов рассчитывались индексы относительной электрофоретической подвижности (ОЭП) отдельных фракций плазмы крови.

Изучение количественного соотношения белковых фракций плазмы крови осуществлялось методом электрофореза в агарозном геле (система CORMAY DS-2, включающая денситометр, блок питания ZE-3p, камеру для разгонки белков S-20 и набор агарозных пластинок GEL PROTEIN 100).

Воздействие магнитного поля на исследуемые образцы проводилось с помощью установки, представляющей собой четыре пластинчатых магнита, между которыми находится футляр для помещения проб с образцами плазмы. Конструкция установки обеспечивала однородное магнитное поле с индукцией 95 мТл между полюсами.

Результаты и обсуждение. Нами изучено действие постоянного магнитного поля на плазму крови человека методом электрофореза в ПААГе. На гелевых колонках зафиксировано пять фракций: альбумин; $\alpha 1$ -глобулины; $\alpha 2$ -глобулины; β -глобулины; γ -глобулины. Вычислены индексы электрофоретической подвижности белковых фракций до и после воздействия магнитного поля, и рассчитан процент изменений ОЭП по отношению к контрольной пробе (табл. 1).

Таблица 1

Средние значение индексов ОЭП фракций плазмы крови до и после воздействия МП

№ Пробы	ОЭП				
	Альбумин	$\alpha 1$ -глобулины	$\alpha 2$ -глобулины	β -глобулины	γ -глобулины
Испытуемый №1					
До воздействия	0,81	0,66	0,47	0,34	0,22
После воздействия	0,73	0,64	0,50	0,25	0,07
Изменение, %	-9,88	-3,03	+6,38	-26,47	-68,18
Испытуемый №2					
До воздействия	0,77	0,63	0,45	0,26	0,06
После воздействия	0,84	0,70	0,41	0,27	0,05
Изменение, %	+9,09	+11,11	-8,89	+3,85	-16,67
Испытуемый №3					
До воздействия	0,72	0,57	0,42	0,25	0,03
После воздействия	0,86	0,66	0,41	0,22	0,02
Изменение, %	+19,44	+15,79	-2,38	-12,00	-33,33
Испытуемый №4					
До воздействия	0,82	0,65	0,43	0,26	0,15
После воздействия	0,75	0,62	0,41	0,19	0,05
Изменение, %	-8,54	-4,62	-4,65	-26,92	-66,67

Отмечено, что индекс ОЭП после воздействия МП изменяется для всех белковых зон в интервале от 2 до 67 %. Причем отмечено неоднозначное изменение ОЭП фракций белков (табл. 1) для разных испытуемых: увеличение («+», процент изменения) либо снижение («-», процент изменения). По каждой фракции в указан процент изменения: альбумин (8–18 %), $\alpha 1$ -глобулины (3–16 %), $\alpha 2$ -глобулины (2–9 %), β -глобулины (4–27 %), γ -глобулины (17–68 %).

По характеру распределения под действием магнитного поля наблюдается две разнонаправленные тенденции: 1) снижение ОЭП фракций: альбумина (8,5–9,9 %), $\alpha 1$ -глобулины (3,0–4,6 %), β -глобулины (26,5–27,0 %), γ -глобулины (66,7–68,2 %); 2) увеличение ОЭП фракций: альбумина (9,1–19,4 %), $\alpha 1$ -глобулины (11,1–15,8 %) и снижение ОЭП для γ -глобулинов (16,7–33,3 %).

Распределение белковых фракций зависит от массы молекулы и ее электрических свойств. Электрические свойства белков определяются присутствием на их поверхности положительно и отрицательно заряженных аминокислотных остатков. Наличие заряженных группировок белка определяет суммарный заряд белковой молекулы. По результату изменений электрофоретической подвижности фракций плазмы крови под действием магнитного поля можно предположить, что меняется суммарный заряд молекул и, как следствие, нативная конформация белковой структуры. Изменение геометрии для разветвлённых полипептидов может являться еще одним фактором, помимо суммарного заряда на поверхности, влияющим на снижение или увеличения электрофоретической подвижности. Это связано с прохождением белковых молекул сквозь гель, имеющий определённый размер пор.

Изменение относительной концентрации белковых фракций плазмы человека под действием магнитного поля определяли методом электрофореза на агарозном геле (табл. 2).

Показано, что влиянию МП подвержены все основные белковые фракции плазмы крови человека. Процент изменения в соотношениях белковых групп варьирует в диапазоне от 0,14 до 76,3 %. По фракциям данные значения распределены следующим образом: альбумин (0,1–9,8 %), $\alpha 1$ -глобулины (5,1–50,4 %), $\alpha 2$ -глобулины (3–49,4 %), β -глобулины (1,6–76,3 %), γ -глобулины (1,6–33,0 %), без учета знака.

Для учета биологического эффекта действия магнитного поля использовался альбумин-глобулиновый коэффициент (АГК), который является отношением количества альбуминов к количеству глобулинов в биологических жидкостях. В медико-биологических исследованиях отклонение от нормы определённой фракции свидетельствует о патологическом состоянии организма [6].

Таблица 2

Относительные концентрации белковых фракций плазмы крови человека до и после воздействия магнитного поля

№ пробы	Альбумин, %	α 1-глобулины, %	α 2-глобулины, %	β -глобулины, %	γ -глобулины, %	A/G
Испытуемый №1						
До воздействия	59,59	7,19	10,04	11,46	11,77	1,48
После воздействия	64,02	4,78	8,87	10,74	11,58	1,78
Изменение, %	+6,92	-50,42	-13,22	-6,76	-1,60	+16,71
Испытуемый №2						
До воздействия	65,63	3,26	7,21	10,04	13,87	1,91
После воздействия	59,78	5,63	10,00	10,47	14,12	1,51
Изменение, %	-9,79	+42,15	+27,90	+4,15	+1,77	-26,77
Испытуемый №3						
До воздействия	50,68	5,43	8,24	13,03	22,61	1,03
После воздействия	55,16	4,82	8,00	11,64	20,38	1,23
Изменение, %	+8,12	-12,66	-3,00	-11,94	-10,94	+16,26
Испытуемый №4						
До воздействия	60,13	9,31	7,06	9,22	14,28	1,51
После воздействия	60,26	9,81	13,96	5,23	10,74	1,52
Изменение, %	+0,22	+5,10	+49,43	-76,29	-32,96	+0,66
Испытуемый №5						
До воздействия	62,42	7,00	6,40	12,57	11,61	1,66
После воздействия	62,51	7,96	6,71	12,77	10,06	1,67
Изменение, %	+0,14	+12,06	+4,62	+1,57	-15,41	+0,60

В присутствии магнитного поля наблюдается три тенденции варьирования коэффициента АГК: увеличение (на 16,26–16,71 %), понижение (на 26,77 %) и незначительное увеличение (на 0,60–0,66 %).

Варьирование относительных концентраций между белковыми фракциями в образцах до и после воздействия магнитного поля связано с изменением значений абсорбции. Вероятно, под действием магнитного поля происходят изменения в пространственной структуре пептидов, которая определяется характером и величиной заряда на функциональных группах макромолекул.

Заключение. Результатом воздействия постоянного магнитного поля на плазму крови человека является изменение индексов относительной электрофоретической подвижности белковых фракций и значений их относительных концентраций. Выявлены разнонаправленные тенденции в изменении изучаемых параметров, что позволяет сделать вывод о сложном механизме действия постоянного магнитного поля на разные группы испытуемых. Обнаруженные эффекты, вероятно, связаны с изменениями величин суммарного заряда на поверхности белковых молекул и их конформаций.

Литература

1. Эстерман Л. А. Методы исследования белков и нуклеиновых кислот: Электрофорез и ультрацентрифугирование. М.: Наука, 1981. 288 с.
2. Кизилова Н. Н. Агрегация в магнитном поле // Современные проблемы биомеханики. Вып. 9. Реология крови и микроциркуляция. М., 1994. С.118–135.
3. Клюев С. А. Макромолекулы: Монография. ЮО ИО РАН. Геленджик. 2012. 121 с.

4. Влияние магнитного поля разных частот на собственную флуоресценцию сывороточного альбумина / Ю. В. Цейслер, В. С. Мартынюк, А. Ю. Артёмов, Н. С. Мирошниченко // Физика живого. 2009. № 1. Т. 17. С. 94–97.

5. Новиков В. В., Кувичкин В. В., Фесенко Е. Е. Структурно-функциональные изменения белков в водных растворах под действием слабых комбинированных постоянных и переменных магнитных полей // II Съезд биофизиков России. Раздел 10: Действие физико-химических факторов на биологические системы. М., 1999. С. 112–114.

6. Кишкун А. А. Клиническая лабораторная диагностика: М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. 976 с.

The effect of a constant magnetic field on human blood plasma

V. A. Moshareva¹, E. A. Guzov¹, V. N. Kazin¹, V. V. Makarin²

¹P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

²Yaroslavl State Technical University
88 Moskovsky avenue, Yaroslavl, 150023

E-mail: kaz@uniyar.ac.ru

Influence of a constant magnetic field on plasma of blood of the person by an electrophoresis method in gels is investigated. Multidirectional tendencies in changes of values of indexes of electrophoretic mobility and quantitative ratios of separate proteinaceous fractions are found and their reasons are discussed.

Keywords: magnetic field; electrophoresis; proteinaceous fractions; index of electrophoretic mobility; protein conformation

УДК 547

Формирование азотсодержащих карбо- и гетероароматических систем на основе нитроаренов

В. Ю. Орлов

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: orl@bio.uniyar.ac.ru

Предложен подход, связанный с трансформацией ароматических объектов, уже имеющих в своем составе атом азота. Наличие азотсодержащих функциональных групп в ароматических системах открывает широкие возможности для модификации структур как с использованием достаточно традиционных, так и нетривиальных подходов. Тем самым обеспечивается многообразие формируемых объектов в управляемых условиях.

Ключевые слова: нитроароматические соединения; гетероциклические системы; ароматическое нуклеофильное замещение; нитрование гетероциклов

Функционализированные азотсодержащие карбо- и гетероциклические системы находят широкое применение в качестве фармакологически активных веществ, полупродуктов для красителей, полимерных материалов и так далее. Поэтому создание не описанных ранее структур, разработка новых методов формирования азотсодержащих органических систем является весьма актуальной задачей.

В настоящей статье рассмотрен подход, связанный с трансформацией ароматических объектов, уже имеющих в своем составе атом азота. Наличие азотсодержащих функциональных групп в ароматических системах открывает широкие возможности для модификации структур как с использованием достаточно традиционных, так и нетривиальных подходов. При этом азотсодержащие функции могут как выступать активаторами процесса преобразования молекулярного объекта, так и непосредственно участвовать в нем. К таким заместителям следует прежде всего отнести нитрогруппу, которая как оказывает активирующее действие (например, в реакции нуклеофильного ароматического замещения), так и сама способна к превращениям, например, восстанавливаясь до аминогруппы, трансформируясь в циклические фрагменты и др.

К первому направлению относятся процессы формирования замещенных дифенилоксидов. Одним из распространенных способов их синтеза является реакция взаимодействия нитрогалогенбензолов (либо других активированных субстратов) с феноксид-анионами, которая протекает по механизму активированного нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr) (рис. 1).

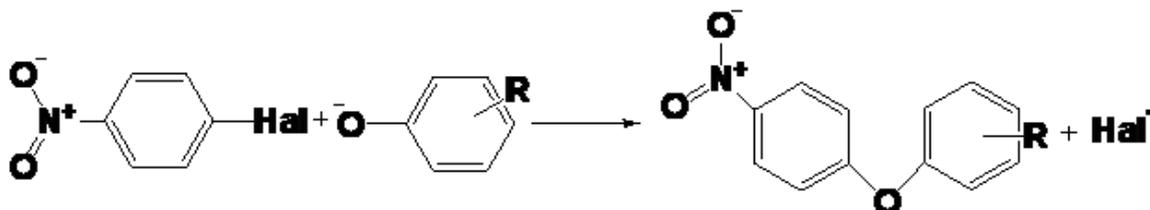


Рисунок 1. Формирование замещенных дифенилоксидов.

Реализуют этот процесс по одному из двух вариантов. При первом подходе феноксиды предварительно готовят из соответствующих фенолов, а затем в рамках отдельной стадии вводят в реакционную систему. Во втором варианте получение феноксидов не выделяют в отдельную стадию, а осуществляют её непосредственно в ходе процесса, добавляя депротонирующий агент, которым обычно являются карбонаты щелочных металлов. Нами для исследования был выбран второй путь реализации синтеза.

Особенностью рассмотренного процесса является его гетерофазность. Карбонат калия практически не растворим в апротонных диполярных растворителях, в которых обычно проводят синтез диарилловых эфиров. Поэтому существенную роль играют процессы на границе раздела фаз и, соответственно, характеристики твердой фазы. Процесс депротонирования осуществляется последовательно в несколько стадий путем хемосорбции фенола на твердой поверхности K_2CO_3 с последующим образованием 6-центрового реакционного комплекса молекулы K_2CO_3 с молекулой фенола. Реакционный комплекс, а не феноксид, выступает в качестве реагента нуклеофильного замещения. Он, не выходя в раствор, взаимодействует с субстратом с образованием хелатного комплекса, который далее распадается с последующей десорбцией продуктов реакции.

Нами предложена промотирующая добавка в виде оксида железа (III) для ускорения реакции между фенолом и *n*-нитрохлорбензолом в присутствии карбоната калия. Впервые показано, что ускорение изучаемого процесса гематитом зависит от способа его получения. Наилучшие результаты наблюдаются для оксида железа (III), синтезированного из его сульфата. Установлено, что природа активации карбоната калия в присутствии гематита состоит в ионизирующем воздействии оксида железа на кристаллическую решетку поташа, приводящем в конечном итоге к эмиссии ионов калия в оксид железа и формированию лабильных частиц, облегчающих депротонирование фенолов. Далее процесс взаимодействия с субстратом протекает на поверхности твердой фазы с последующей десорбцией продуктов реакции в раствор. Было отмечено, что на процессы с фенолами различной структуры добавки гематита влияют разнонаправленно. Выделено 3 основных группы: в первом случае происходит ускорение протекания процесса, во втором – замедление, в третьем – оксид железа (III) не оказывает влияния. Это связано с комплексом действующих на процесс депротонизации факторов.

Как одноядерные, так и сформированные полиядерные нитросоединения способны к последующей трансформации. Перспективным направлением является использование реакции нуклеофильного ароматического замещения водорода в нитроаренах, которое зачастую протекает с участием нитрогруппы в дальнейших превращениях. Объектом исследования явился процесс взаимодействия нитроаренов с карбанионами арилацетонитрилов, при котором в зависимости от структуры субстрата и реагента происходит образование различных продуктов: от хиноноксимов до гетероциклов (рис. 2). Эта реакция является эффективным инструментом формирования разнообразных структур. При взаимодействии *para*-замещенных нитроаренов с арилацетонитрилами образуются 2,1-бензизоксазолы (антранилы) (рис. 2, $X \neq \text{H}$). Реакция арилацетонитрилов с нитроаренами, не имеющими заместителя в *para*-положении (рис. 2, $X = \text{H}$), приводит к образованию арилцианометилен-*para*-хинонмонооксимов. Значительная часть исследований представлена в монографии.

Рассматриваемые реакции протекают в среде одноатомных алифатических спиртов в присутствии большого избытка (как минимум двукратного) гидроксида натрия или калия. Использование других растворителей, оснований приводит к преобладанию побочных процессов (замещения галогенов и других нуклеофугов, гидролиза цианогруппы и др.).

норные продукты взаимодействия *para*-замещенных нитроаренов с некоторыми арилацетонитрилами. Все это позволило сделать предположение об обратимости стадий процесса взаимодействия арилацетонитрилов с *para*-замещенными нитроаренами, за исключением последней ассоциативной стадии 4 – стадии циклизации и образования конечных 2,1-бензизоксазолов.

Осуществлено квантово-химическое моделирование всех этапов протекания процесса взаимодействия 4-нитрохлорбензола с фенилацетонитрилом, приводящее в конечном итоге к образованию 5-хлор-3-фенил-2,1-бензизоксазола. Нами впервые экспериментально установлено существование интермедиата С (рис. 5) и исследованы его характеристики. Это доказывает, что изучаемый тип реакций протекает через соответствующие *орто*-хинонмонооксисы, являющиеся ключевыми промежуточными веществами процесса формирования 2,1-бензизоксазольного цикла.

Сравнение энергетических характеристик гипотетических интермедиатов показывает, что наиболее затрудненным для представленной цепи превращений является последняя стадия – стадия циклизации. Была изучена связь между значениями эффективных констант скорости $k_{эф}$ процесса образования соответствующих 2,1-бензизоксазолов, установленными для структур с рядом заместителей, и расчетными значениями активационных барьеров $E_{акт}$ для предполагаемой лимитирующей стадии процесса – стадии формирования 2,1-бензизоксазольных циклов. Найдена корреляционная зависимость величин $\ln k_{эф}$ от значений активационных барьеров $E_{акт}$, полученных в результате квантово-химического моделирования процесса циклизации.

Таким образом, на основании исследования закономерностей протекания реакции, анализа и интерпретации экспериментальных данных и данных литературных источников была предложена следующая теоретическая модель изучаемого процесса (рис. 6):

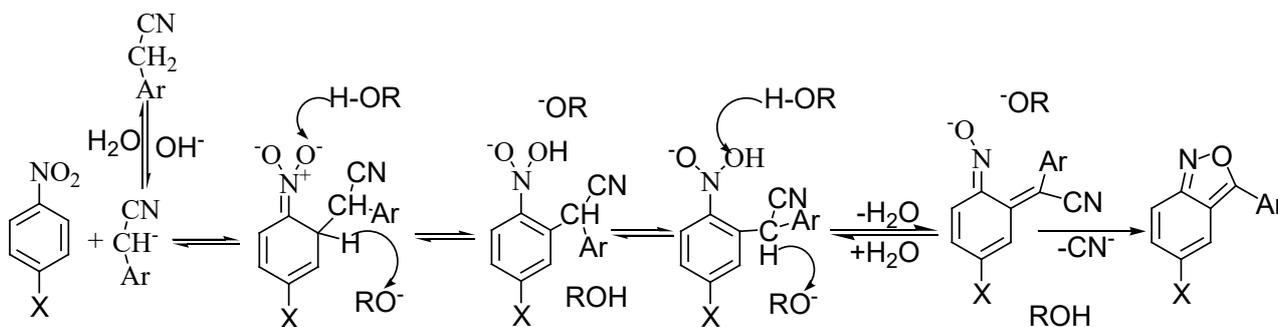


Рисунок 6. Теоретическая модель процесса взаимодействия 4-нитрохлорбензола с фенилацетонитрилом.

На первой стадии фенилацетонитрил переходит в щелочной среде в устойчивый карбанион и далее вступает в реакцию с нитробензолом, образуя σ^H -комплекс.

Вторая стадия – переход атома водорода на нитрогруппу при участии растворителя.

Третья стадия – переход водорода на нитрогруппу с одновременным отщеплением воды. При этом образуется ионная форма соответствующего хинонмонооксима, который является конечным продуктом в случае взаимодействия арилацетонитрилов с нитроаренами, без заместителя в *para*-положении к нитрогруппе, или участвует в последующей циклизации с образованием 2,1-бензизоксазолов в случае взаимодействия арилацетонитрилов с *para*-замещенными нитроаренами.

Тем самым реализуется четвертая стадия, завершающаяся образованием конечных продуктов реакции. Согласно предложенной теоретической модели, эта стадия может являться лимитирующей стадией, ведущей к образованию конечных бензизоксазолов.

Актуальным направлением дальнейшей функционализации структуры 2,1-бензизоксазолов является введение amino- и нитрогруппы (рис. 7, 8).

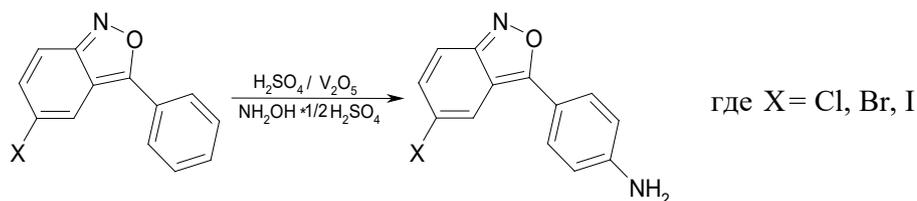


Рисунок 7. Функционализации структуры 2,1-бензизоксазолов.

Направление процесса взаимодействия 2,1-бензизоксазолов с нитрующими реагентами зависит от применяемых реакционных условий (рис. 8.).

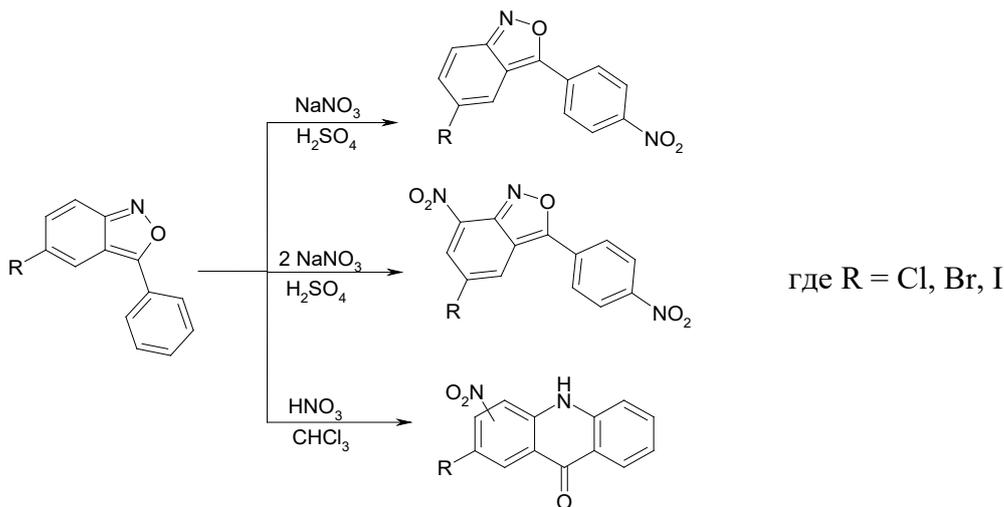


Рисунок 8. Направление процесса взаимодействия 2,1-бензизоксазолов с нитрующими реагентами.

Таким образом, в представленной статье показан подход, связанный с трансформацией ароматических объектов, уже имеющих в своем составе атом азота, и обеспечивающий многообразие формируемых систем в управляемых условиях.

Formation of nitrogen-containing carbo- and heteroaromatic systems based on nitroarenes

V. Yu. Orlov

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: orl@bio.uniyar.ac.ru

An approach is proposed that involves the transformation of aromatic objects that already contain a nitrogen atom. The presence of nitrogen-containing functional groups in aromatic systems opens up wide possibilities for modifying structures using both fairly traditional and non-trivial approaches. This ensures the diversity of the formed systems under controlled conditions.

Keywords: nitroaromatic compounds; heterocyclic systems; aromatic nucleophilic substitution; nitration of heterocycles

Методы формирования и идентификации биоактивных центров на поверхности медицинских материалов

Т. Н. Орлова, В. Е. Леженин

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: eagle0802@mail.ru

Исследовано супрамолекулярное взаимодействие между гидроксильными группами модифицированного полипропилена и рядом веществ группы хинолонов, которые используются как антибиотики. Время удерживания хинолонов на поверхности модифицированной полимерной системы вполне коррелируется со значениями энергии связывания, полученными в ходе квантово-химического компьютерного моделирования. Рассмотрены вопросы дальнейшей модификации активных компонентов и обработки аналитического сопровождения.

Ключевые слова: фторхинолоны; биологически активные материалы; полипропиленовые нити; активная субстанция

Основной функцией любого хирургического шва является обеспечение достаточно плотного, герметичного и надежного соединения ушиваемых тканей. В ряде хирургических ситуаций целесообразно применение антимикробных и других биологически активных нитей как с индивидуальной, так и с комплексной биологической активностью. Одним из эффективных способов получения биологически активных полимерных материалов является их химическая модификация соответствующими лекарственными препаратами. Так, полипропиленовые нити широко используются в хирургии, и их поверхностная модификация открывает широкие возможности варьирования биологических свойств. Однако именно химическая инертность полипропилена, связанная с отсутствием на поверхности активных групп, в значительной степени препятствует нанесению органических молекул. Проблема решается путем активации исследуемого материала с помощью внедрения полярных фрагментов, которые удерживают биоактивные структуры на основе супрамолекулярных взаимодействий. Наличие подобных центров обеспечивает нековалентную фиксацию на нити лекарственных препаратов и варьируемую диффузию их в организм [1; 2; 3; 4]. Время диффундирования активной субстанции с поверхности носителя в ткани определяет длительность терапевтического действия на ушитый участок. Весьма распространенным подходом является формирование гидроксильных групп на поверхности полипропиленовых нитей [5].

При нанесении активной субстанции на поверхности активированной полимерной системы формируется наноразмерный фармацевтический кластер, обеспечивающий необходимые терапевтические характеристики материалов. Было исследовано взаимодействие биоактивных веществ с гидроксильными группами на поверхности полипропилена и их аналитические характеристики.

В качестве объекта исследований выбраны офлоксацин, норфлоксацин, левофлоксацин, клинафлоксацин, относящиеся к классу фторхинолонов (рис. 1, 2, 3, 4).

Это современные лекарственные вещества, которые используются как антибиотики. Фторхинолоны – синтетические антибиотики широкого спектра действия, обладают пероральной абсорбцией и превосходной биодоступностью, что делает их весьма ценным и перспективным классом лекарственных веществ. Фторхинолоны являются производными 4-хинолон-3-карбоновой кислоты и широко используются в клинической практике как одни из наиболее эффективных классов синтетических антибактериальных средств. Введение фтора в положение 6 и пиперазина в положение 7 хинолонового цикла позволяет получить соединения с широким спектром антибактериального действия, относительно малой токсичностью, низкой способностью вырабатывать лекарственную устойчивость у бактерий.

Исследования в области методов их фиксации на полимерные материалы, модификации и идентификации этих лекарственных веществ дадут возможность поддерживать состав композитного медицинского материала и следить за превращениями препаратов внутри организма человека и их влиянием на бактерицидную ДНК.

Кроме того, фторхинолоны обладают активными группами, которые способны связываться с функциональными группами полимера, на который идет фиксация, за счет супрамолекулярных взаимодействий, способных обеспечить минимизацию трансформации структуры лекарства, а также управляемую пролонгацию его действия.

На первом этапе было проведено квантово-химическое исследование зависимости энергии системы «фрагмент гидроксильированного полипропилена (ГПП) –биологически активное вещество (БАВ)»

от расстояния между взаимодействующими структурами. В качестве модельного носителя активной субстанции был выбран полиспирт, отображающий гидроксильрованную хирургическую нить. Ранее было показано, что энергия взаимодействия этих объектов напрямую связана с временем диффузии активированной субстанции с носителя, т. е. временем терапевтического воздействия [1].

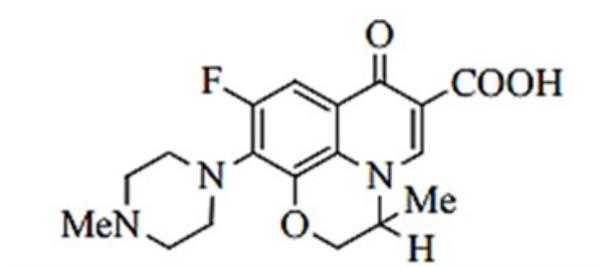


Рисунок 1. Структурная формула офлоксацина.

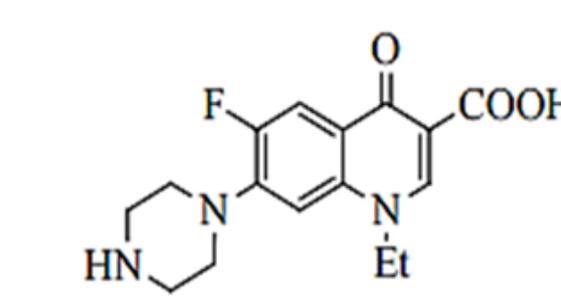


Рисунок 2. Структурная формула норфлоксацина.

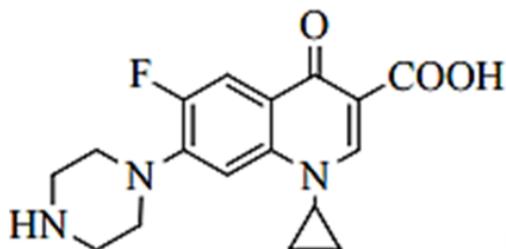


Рисунок 3. Структурная формула ципрофлоксацина.

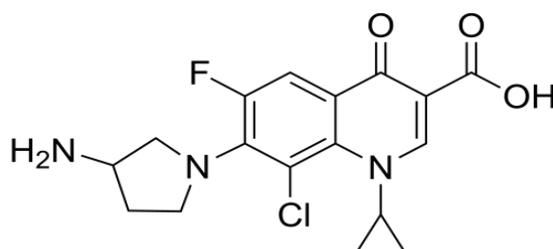


Рисунок 4. Структурная формула клинафлоксацина.

Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках FireFly 8.2 методом DFT с применением корреляционно-обменного гибридного функционала (B3LYP) с базисным набором 6-31++G(d,p). Было проведено квантово-химическое исследование зависимости энергии системы «ГПП – биологически активное вещество» от расстояния между взаимодействующими структурами. Для каждой из рассмотренных систем построены энергетические профили процесса супрамолекулярного взаимодействия.

При этом установлены значения энергий исходного состояния системы ($L = 25-20 \text{ \AA}$), соответствующего отсутствию взаимодействия между ГПП и БАВ, минимума энергии, соответствующего нековалентному взаимодействию ($L = 2,9-3,4 \text{ \AA}$). Разность этих значений представляет собой энергию взаимодействия ГПП и БАВ. Именно она определяет время терапевтического воздействия на ткани живых организмов.

Пример системы ГПП – клинафлоксацин в состоянии, соответствующем нековалентному взаимодействию, представлен на рис. 5.

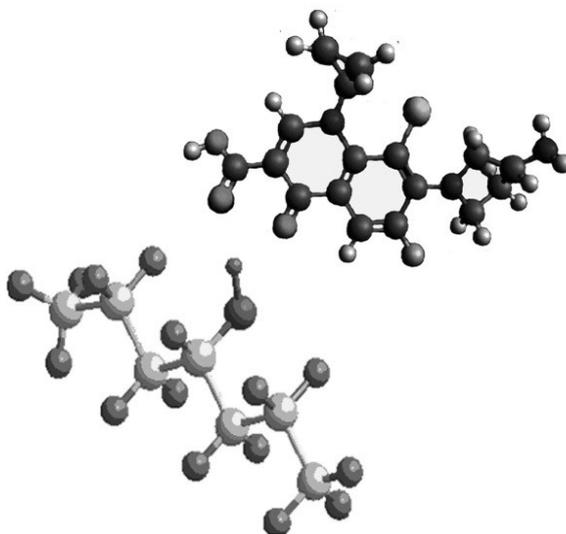


Рисунок 5. Структура системы фрагмент ГПП – клинафлоксацин в состоянии, соответствующем нековалентному взаимодействию.

Результаты моделирования представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения энергии взаимодействия ГПП и БАВ

№ п/п	Биологически активное вещество	Значения энергии взаимодействия D
1	офлоксацин	45,7
2	левофлоксацин	55,3
3	норфлоксацин	77,9
4	клинафлоксацин	68,8

Установлено, что по энергии взаимодействия фрагмента ГПП с фторхинолонами в порядке возрастания можно выстроить следующий ряд: офлоксацин < левофлоксацин < клинафлоксацин < норфлоксацин.

Можно достаточно обоснованно предположить, что подобная закономерность будет наблюдаться и для периода терапевтического действия материала. Таким образом, возможна предсказуемая пролонгация действия лекарственного препарата, нанесенного на модифицированный полимерный носитель.

Согласно методикам, приведенным в источнике [2], были получены соответствующие системы на основе гидроксильированного полипропилена и офлоксацина, норфлоксацина, левофлоксацина, клинафлоксацина. Актуальной проблемой стало развитие методов анализа и контроля получаемых композитов.

Также дальнейшее развитие предлагаемых супрамолекулярных систем показало перспективность внесения в систему металлов-комплексообразователей. Полярная структура фторхинолонов, обилие функциональных групп дают все возможности для развития этого направления. В частности, исследование комплексных соединений фторхинолонов с ионами металлов поможет не только контролировать и управлять биодоступностью препарата в организме человека, но и создавать новые лекарственные препараты на их основе. Это поставило вопрос расширения возможностей идентификации подобных многокомпонентных систем и фактического развития подходов к их анализу.

Оценка состояния проблемы показала, что выявление новых методов идентификации поможет не только исследованию самих фторхинолонов, но и фармацевтических систем на их основе.

Для определения аналитических характеристик базового лекарственного вещества и комплексного соединения на его основе использовался метод электронной спектроскопии. Методом электронной спектроскопии (спектрофотометре ПЭ-5400УФ) был проанализирован препарат офлоксацин (рис. 1), и по результатам интерпретации данных электронного спектра был выявлен ярко выраженный максимум, который соответствует длине волны 292 нм, что показало соответствие экспериментальных результатов и данных, представленных в Государственной фармакопее XIY [6].

Осуществлен эксперимент по синтезу и определению комплексного соединения, где в качестве лиганда выступает молекула офлоксацина, а в качестве комплексообразователя – ион меди Cu^{2+} . Комплекс был получен в результате добавления навески соли CuCl_2 к предварительно экстрагированному из таблетированной массы в раствор 0,1 молярной соляной кислоты офлоксацину. Предлагается синтез комплексных соединений фторхинолонов с ионами меди (II) как аналитов подтверждения подлинности антибактериальных препаратов группы фторхинолонов.

Антибактериальная активность фторхинолонов обусловлена наличием в молекуле фрагмента пиридина с кетогруппой в положении 4 и карбоксильной группой в положении 3 цикла, также обязательным является наличие атома фтора в положении 6 хинольного цикла.

Наличие в молекуле фторхинолонов фрагментов карбонильных и карбоксильных групп (отвечающих за антибактериальную активность) объясняет способность образования комплексных соединений с ионами металлов через атомы кислорода данных функциональных групп.

Образование комплекса было доказано методом электронной спектроскопии, результаты анализа показали появление нового пика, соответствующего максимальной длине волны 802 нм, что доказывает образование координационного центра комплексного соединения, анализ был произведен на фоне 0,1 М раствора соляной кислоты (HCl). Помимо этого, образование комплексных соединений офлоксацина сопровождается изменением окраски раствора, в котором происходит реакция. В случае реакции офлоксацина с хлоридом меди (II) повысилась насыщенность цвета раствора со светло-зеленого до ярко-зеленого, а в реакции офлоксацина с хлоридом железа (III) красновато-бурый цвет раствора сменился на темно-бурый.

Был проведен синтез комплексных соединений норфлоксацина и левофлоксацина с ионами Mg^{2+} . Экстрагированные в 0,01 М соляной кислоты норфлоксацин и левофлоксацин отфильтровывались, после

чего при постоянном перемешивании к ним добавлялись навески, содержащие эквимолярное количество хлорида магния дигидрата в соотношении 2:1 лиганд-металл. В реакционную массу добавлялся изопропиловый спирт в полуторакратном избытке, смесь остужалась внутри холодильника. Комплекс левофлоксацина с магнием имеет бело-желтый цвет, комплекс норфлоксацина с магнием имеет грязно-серый цвет.

Синтез комплекса магния с норфлоксацином аналогичен по методологии синтезу с левофлоксацином, как и его спектральный анализ. По сравнению со спектром лиганда на спектральной картине комплексного соединения виден новый пик в области порядка 334 нанометров. Осуществлён синтез комплексных соединений фторхинолонов норфлоксацина, офлоксацина и левофлоксацина с ионами меди (II) как аналитов для подтверждения подлинности антибактериальных средств.

Было установлено, что полученные комплексы взаимодействуют с гидроксильрованным полипропиленом. Это подтвердило сравнение колебательных спектров образцов ГПП, системы ГПП-БАВ, системы ГПП-комплекс на основе БАВ.

Таким образом, было исследовано супрамолекулярное взаимодействие между гидроксильными группами модифицированного полипропилена и рядом веществ группы хинолонов. Получены образцы соответствующих материалов. Время удерживания хинолонов на поверхности модифицированной полимерной системы вполне коррелируется со значениями энергии связывания, полученными в ходе квантово-химического компьютерного моделирования. Рассмотрены вопросы дальнейшей модификации активных компонентов. Как необходимый элемент исследования осуществлена отработка аналитического сопровождения получения и разработки подобных композитных медицинских материалов варьируемого терапевтического действия.

Литература

1. Орлов В. Ю., Орлова Т. Н. Отбор периферийных фрагментов полимерных систем, обеспечивающих эффективное супрамолекулярное взаимодействие с биоактивными системами // Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология. Всероссийская научно-техническая конференция. Новомосковск, 2022. С. 647–653.
2. Пат. РФ № 2549456 Хирургический шовный материал терапевтического действия / В. Ю. Орлов, М. В. Ильин, А. И. Русаков и др. Опубликовано 27.04.2015 // Бюл. Изобретения. Полезные модели. № 12.
3. Поверхностная модификация хирургического шовного материала активными веществами, обладающими противовоспалительным и антибактериальным эффектами / В. Ю. Орлов, М. В. Ильин, А. И. Русаков и др. // Медицинские науки. 2018. № 1. С. 36–43.
4. Патент РФ № 2248220, 2005 / А. В. Кодин, О. А. Голубчиков, Т. А. Агеева, В. А. Титов, О. В. Горнухина, И. А. Вершинина, И. Г. Гришин, Е. П. Смирнов. Опубл. 20.03.05. БИ № 8.
5. Полипропиленовые материалы медицинского назначения, модифицированные ацетилсалициловой кислотой / О. А. Голубчиков, Т. А. Агеева, В. А. Титов, О. В. Горнухина, И. А. Вершинина // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. № 5. С. 65–68.
6. Государственная фармакопея РФ. XIV издание. М., 2018.

Methods for the formation and identification of bioactive sites on the surface of medical materials

T. N. Orlova, V. E. Lezshenin

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: eagle0802@mail.ru

The supramolecular interaction between the hydroxyl groups of modified polypropylene and a number of the quinolones, which are used as antibiotics, has been investigated. The retention time of quinolones on the surface of the modified polymer system is in good agreement with the values of the binding energy obtained in the course of quantum chemical computer simulation. Issues of further modification of active components and development of analytical support are considered.

Keywords: fluoroquinolones; biologically active materials; polypropylene threads; active substance

Кинетический анализ реакционной способности пероксирадикалов в процессах цепного окисления непредельных соединений

Н. С. Пицын, А. М. Гробов

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: a.grobov@uniyar.ac.ru

Использование корреляционных соотношений возможно только в тех случаях, когда механизм взаимодействия реагирующих частиц надежно установлен. Надо помнить, что константа скорости – кинетическая характеристика, отражающая в реакциях присоединения суперпозицию активности π связи (C–H-связи) и атакующего радикала, поэтому к полученным линейным корреляциям следует относиться с осторожностью. Несомненно, решающее значение приобретают высокоуровневые квантовые расчеты переходных состояний.

Ключевые слова: кинетическая модель; цепное окисление непредельных соединений; пероксильные радикалы

Введение. Непредельные соединения являются удобными моделями для изучения окислительных превращений отдельных фрагментов липидов в биологических объектах. В отдельных стадиях процесса участвует целый спектр радикалов разной структуры и типа: алкильные, оксильные, пероксильные, гидропероксильные, причем наряду с низкомолекулярными, активную роль играют и высокомолекулярные радикалы.

В качестве первого шага следует ограничиться определенной кинетической схемой, отражающей особенности механизмов окисления непредельных соединений, моделирующих фрагменты биологически значимых полиненасыщенных жирных кислот и их эфиров в мицеллах, мембранах и т. д. [1–7].

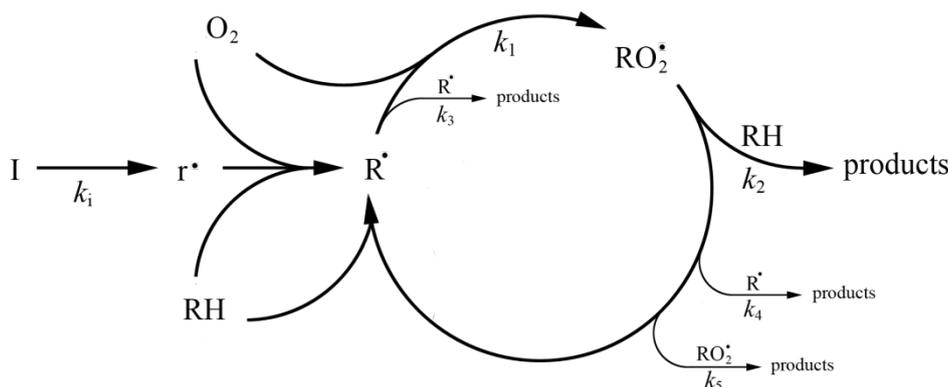


Схема 1

I – инициатор, RH – непредельное соединение или его насыщенный аналог.

Окисление винильных соединений, содержащих в α -положении к двойной связи электронодонорные или электроноакцепторные заместители $\text{CH}_2=\text{C}(\text{X}_1)\text{X}_2$, где $\text{X}_1, \text{X}_2 = -\text{H}, -\text{R}, -\text{COOR}, -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CN}, -\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHX}_2$ и т. п., отличается только типом радикала-носителя цепи: вместо низкомолекулярного ($\text{RO}_2\cdot$) цепи ведет полипероксильный ($\sim\text{MO}_2\cdot$) радикал; реакция (2) реализуется как его присоединение к π -связи: $\sim\text{MO}_2\cdot + >\text{C}=\text{C}< \rightarrow \sim\text{MOOCH}-\text{C}\cdot$, а первичным продуктом окисления является не гидропероксид, а полипероксид [16; 17]. В том случае, когда заместители содержатся у разных концов π -связи (1,2-замещенные этилена $\text{X}_1\text{CH}=\text{CHX}_2$ и 1,4-замещенные бутадиена $\text{X}_1\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHX}_2$), цепи окисления ведет низкомолекулярный гидропероксидный радикал ($\text{HO}_2\cdot$) [16; 17].

При умеренных температурах ($\leq 100^\circ\text{C}$) и $[\text{O}_2] \geq 0,3 \text{ mM}$ на малых глубинах превращения ($\leq 1 \%$) реакции (3) и (4) можно исключить, и скорость окисления подчиняется уравнению [16; 17]:

$$W_{\text{O}_2} = k_2 \cdot 2k_5^{-0.5} \cdot [\text{RH}] \cdot W_i^{0.5} \quad (1),$$

где W_i – скорость инициирования цепей введенным инициатором.

Разумеется, что в рамках одной статьи рассмотреть все обозначенные проблемы невозможно. Поэтому **целью настоящей работы** явился кинетический анализ влияния структуры пероксирадикалов

на ключевую стадию радикально-цепного окисления непредельных соединения: реакцию продолжения цепей.

Экспериментальная часть. Кинетическая чистота субстратов окисления и растворителей контролировалась с помощью высокоэффективных жидкостных хроматографов Flexar и LC-300; хромато-масс-спектрометра Clarus 680T MS (все PerkinElmer, США). Во всех опытах концентрация основного вещества была не менее 99,6 %. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил (AIBN). Его трижды перекристаллизовывали из этанола с последующей сушкой в вакууме. Субстратами окисления служили представители винильных соединений разных классов (и их насыщенные аналоги). $X_1CH=CHX_2$, где $X_1, X_2 = -H, -R, -COOR, -C_6H_5, -CH=CHX_2$; реактивы приобретены в фирме Aldrich, St. Louis, Missouri, США. Кинетику потребления кислорода в процессе окисления непредельных соединений измеряли с помощью компьютеризированной дифференциальной установки. Экспериментальные условия специально подбирались таким образом, чтобы скорость инициированного окисления подчинялась уравнению (2), когда радикалами-носителями цепи являются только пероксирадикалы разной структуры [16; 17]. Первичные экспериментальные результаты обрабатывали по оптимизационной программе [18]. Все эти данные получены при 323 К.

Результаты и их обсуждение. Рассмотрение элементарного акта $RO_2^* + CH_2=C(X_1)X_2$ как реакции, протекающей через переходное состояние типа комплекса с переносом заряда $RO_2^* \cdots \cdots^+CH_2 \cdots \cdots C(X_1)X_2$, позволяет заключить, что в этом случае существенное значение имеет стабилизация образующегося в акте присоединения радикального аддукта.

Низкомолекулярные пероксидные радикалы. Значения констант скорости присоединения RO_2^* , приведены в табл. 1 (мономеры расположены в порядке возрастания энергии стабилизации (E_s)).

Как видно из табл. 1, мономеры с электронодонорными заместителями гораздо быстрее реагируют с RO_2^* , имеющими электроноакцепторные заместители. Например, для кумилпероксирадикала при переходе от стирола к МА значение k снижается более чем на порядок (21,1 и 0,5 л/(моль·с), 323 К, табл. 2). Величины констант скорости для реакций радикалов третичного строения (кумил, *трет*-бутил) с одним и тем же мономером близки; в то же время вторичный циклооктилпероксирадикал присоединяется к двойной связи одного и того же мономера в 5–10 раз быстрее (табл. 2). Заметно, что стерические затруднения приводят к ощутимому снижению реакционной способности RO_2^* в реакциях присоединения.

Таблица 1

Константы скорости присоединения к π-связи низкомолекулярных пероксильных радикалов, ($k_{add}, M^{-1} \cdot s^{-1}$) 323К

Monomer, №	HO_2^*	$C_8H_{15}OO^*$	$C_6H_5C(CH_3)_2OO^*$	$(CH_3)_3COO^*$	$E_s^*, kJ \cdot M^{-1}$
VA	6,8	1,93	0,2	0,1	6,8
EK	14,1	2,9	0,29	0,25	41,5
MVK	18,7	4,21	0,57	0,37	49,9
MA	22,2	3,7	0,5	0,4	50,0
MMA	40	10,4	1,8	1,1	63,0
VBE	65,79	20,91	5,72	3,51	74,1
MEPPA	89,1	–	–	–	78,6
St	78,8	110	21,1	13,8	90,0
DFE	109,7	–	–	–	91,0
α-MSt	–	219	34,5	17,2	107,0
DPB	288,4	–	–	–	110,0
PB	758,6	–	–	–	115,0

* $E_s = D[CH_3-H] - D[XCH_2-H]$ [29, 63], где D – прочность связи [22]

Высокомолекулярные пероксидные радикалы. Значения констант скорости присоединения $\sim\text{MO}_2\cdot$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы скорости присоединения к π-связи высокомолекулярных пероксирадикалов ($k_{\text{add}}, \text{M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 323 К

№	Мономер	$\sim\text{MO}_2\cdot$					
		$\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{OO}\cdot)(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{C}_6\text{H}_5$	$\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{OO}\cdot)\text{HCN}$	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$	$\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{OO}\cdot)\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$
1	MeSt	23,3	210	77,1	25,2	56,6	46,7
2	St	19,8	98	24,5	13,0	42,5	28,0
3	MMA	1,8	12	21,6	2,2	3,4	11,2
4	MA	2,6	9,8	6,4	1,8	1,7	3,4
5	BA	1,9	8,9	4,3	1,3	1,7	2,8
6	VA	–	–	–	–	–	–
7	VBE	–	–	–	–	–	–
8	DFE	70,79	–	–	70,79	–	–
9	EK	–	–	–	–	–	–
10	PB	–	354	–	–	28,0	–
11	DFB	–	110	–	–	95,5	–
12	MEPPA	–	52,5	–	–	16,5,5	–

Отметим, что сохраняются те же тенденции, что прослежены выше для RO_2 . Подчеркнем, что приведенные значения k_{add} для присоединения $\sim\text{MO}_2\cdot$ к ЭК, ФБ, ДФБ и МЭФПК, видимо, относятся не только к макрорадикалам, но и к $\text{HO}_2\cdot$, поскольку цепи окисления этих соединения могут вести именно эти радикалы. На эту возможность указывают и сами значения констант скорости, которые по порядку величин ближе к величинам, полученным для $\text{HO}_2\cdot$ (см. табл. 2). Использование корреляционных соотношений следует только в тех случаях, когда механизм взаимодействия реагирующих частиц надежно установлен. Надо помнить, что константа скорости – кинетическая характеристика, отражающая в реакциях присоединения суперпозицию активности π связи (C–H-связи) и атакующего радикала. Поэтому к полученным линейным корреляциям следует относиться с осторожностью. Несомненно, решающее значение приобретают высокоуровневые квантовые расчеты переходных состояний.

Литература

1. Roginsky V. Kinetics of the chain oxidation of methyl linoleate in aqueous micellar solutions of sodium dodecyl sulfate // Kinet.Catal. 1996. 37. № 4. P. 488–494.
2. Roginsky V. Chain-breaking antioxidant activity of natural polyphenols as determined during the chain oxidation of methyl linoleate in Triton X-100 micelles // Arch. Biochem. Biophys. 2003. № 414. P. 261–270.
3. Roginsky V. Oxidizability of cardiac cardiolipin in Triton X-100 micelles as determined by using a Clark electrode // Chem. Phys. Lipids. 2010. № 163. P. 127–130.
4. Kinetic Study and Simulation of Methyl Linoleate Oxidation In Micelles / E. Pliss, D. Loshadkin, A. Grobov, T. Kuznetsova, A. Rusakov // Rus. J. Phys. Chem. B. 2015. № 9. P. 68.
5. Effect of microheterogeneity on the kinetics of oxidation of methyl linoleate in micelles / I. Moskalenko, S. Petrova, E. Pliss, A. Rusakov, A. Buchachenko // Rus. J. Phys. Chem. B. 2016. № 10. P. 260.

6. Loshadkin D., Pliss E., Kasaikina O. Features of methyl linoleate oxidation in Triton X-100 micellar buffer solutions // *J. Appl. Chem.* 2020. № 93. P. 1083–1088.
7. Roginsky V., Barsukova T. Superoxide dismutase inhibits lipid peroxidation in micelles // *Chem. Phys. Lipids.* 2001. № 111. P. 87–91.
8. Substituted p-hydroquinones as inhibitors of lipid peroxidation / V. Roginsky, T. Barsukova, D. Loshadkin, E. Pliss // *Chem. Phys. Lipids.* 2003. № 125. P. 49–58.
9. Kasaikina O., Mengele E., Plashchina I. Oxidation of nonionic surfactants with molecular oxygen // *Colloid J.* 2016. № 78. P. 730–734.
10. Effect of superoxide dismutase on the oxidation of methyl linoleate in micelles inhibited by nitroxyl radicals / I. Tikhonov, E. Pliss, L. Borodin, V. Sen // *Russ. Chem. Bull.* 2016. № 65. P. 2985–2987.
11. Kinetic isotope effect in the oxidation reaction of linoleic acid esters in micelles / I. Moskalenko, I. Tikhonov, E. Pliss, M. Fomich, V. Shmanai, A. Rusakov // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2018. № 12. P. 987–991.
12. Amorati R., Valgimigli L. Advantages and limitations of common testing methods for antioxidants // *Free Radical Res.* 2015. № 49. P. 633–649.
13. Poon J., Zilka O., Pratt D. Potent Ferroptosis Inhibitors Can Catalyze the Cross-Dismutation of Phospholipid-Derived Peroxyl Radicals and Hydroperoxyl Radicals // *J. Amer. Chem. Soc.* 2020. № 142. P. 14331–14342.
14. Soloviev M., Moskalenko I., Pliss E. Quantum chemical evaluation of the role of HO₂ radicals in the kinetics of the methyl linoleate oxidation in micelles // *Reacti. Kin. Mech. Catal.* 2019. № 127. P. 561–581.
15. Kinetic model of polyunsaturated fatty acids oxidation in micelles / E. Pliss, M. Soloviev, D. Loshadkin, S. Molodochkina, O. Kasaikina // *Chem. Phys. Lipids.* 2021. № 237.
16. Denisov E. T., Afanas'ev I. B. Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology // Boca Raton (FL): CRC Press; 2005.
17. Pliss E., Zlotskiy S., Safiulin R. Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, structure-reactivity relationship. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, Saarbruchen, 2012. 130 p.
18. Pliss E. M., Sokolov A. V., Loshadkin D. V., Popov S. V. Kinetics 2012 – a program for calculating the kinetic parameters of chemical and biological processes, version 2.0. Official Bulletin of the Federal Service for Intellectual Property Computer Programs. Database. Topologies of integrated circuits, № 10. 2021 Certificate of state registration of computer programs № 2021665836.

Kinetic analysis of the reactivity of peroxy radicals in chain oxidation of unsaturated compounds

N. S. Pitsyn, A. M. Grobov

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: a.grobov@uniyar.ac.ru

Correlation relations should be used only in cases where the mechanism of interaction of reacting particles has been reliably established. It must be remembered that the rate constant is a kinetic characteristic that reflects the superposition of the activity of the π bond (C–H bond) and the attacking radical in addition reactions. Therefore, the obtained linear correlations should be treated with caution. Undoubtedly, high-level quantum calculations of transition states are of decisive importance.

Keywords: kinetic modeling; chain oxidation; unsaturated compounds; peroxide radicals

Магнитный эффект в окислении непредельных соединений молекулярным кислородом

Е. М. Плисс

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

Магнитные поля ускоряют окисление непредельных соединений молекулярным кислородом. При окислении, инициированном азо-соединениями, основной вклад в ускорение обусловлен уменьшением скорости рекомбинации радикалов при обрыве цепей. При более низких давлениях кислорода эффект проявляется ярче. При автоокислении, напротив, влияние магнитного поля проявляется сильнее при больших давлениях кислорода, т. е. магнитное поле одновременно как увеличивает скорость инициирования, так и уменьшает скорость обрыва. Оба эффекта логичным образом объяснены с позиций триплет-синглетной спиновой конверсии в радикальных парах. Обнаруженные эффекты могут пролить свет на особенности механизмов окисления биологически значимых ПНЖК, окисления в мицеллах, мембранах и т. д.

Ключевые слова: магнитный эффект; кинетический и квантово-химический анализ; эволюция радикальных пар

Теоретический анализ влияния стационарного магнитного поля (MF) на детальный механизм радикально-цепного окисления органических соединений и полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что магнито-селективными являются стадии зарождения (инициирования), продолжения по реакции присоединения кислорода к алкильным радикалам и обрыва цепей [1–24]. Удобной моделью в таких исследованиях являются непредельные соединения разных классов, механизм окисления которых описывается известной кинетической схемой [16; 17; 18; 19; 24]:

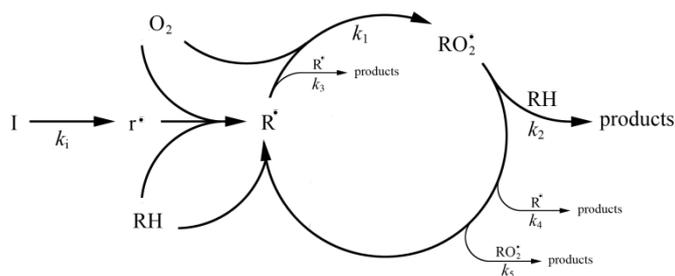


Схема 1

I – инициатор, RH – непредельное соединение или его насыщенный аналог.

При умеренных температурах ($\leq 100^\circ\text{C}$) и $[\text{O}_2] \leq 0,3 \text{ mM}$ на малых глубинах превращения ($\leq 1 \%$) реакции (3) и (4) можно исключить, и скорость окисления (W) подчиняется известному уравнению [24]:

$$-d[\text{O}_2]/dt = W = k_2 \cdot (2k_3)^{-0.5} \cdot [\text{RH}] \cdot W_i^{0.5} \quad (1),$$

Получение кинетической информации о влиянии магнитного поля на каждую отдельную стадию экспериментально затруднено, поскольку речь идет о многостадийном радикально-цепном процессе. Поэтому для нахождения магнитного эффекта (MFE) используется методология исследования детального механизма цепных реакций окисления (подробное изложение можно найти в монографиях [2; 6, 23; 24]), и комплекс экспериментальных и теоретических методов, включая квантовые расчеты и кинетическое компьютерное моделирование [16; 17; 18; 19]. Они показывают, что MFE сортирует маршруты окисления, стимулируя триплет-синглетную спиновую конверсию. Вопрос о том, происходят ли синглет-триплетные переходы в процессе распада инициатора, а соответственно, будет ли оказывать влияние внешнее магнитное поле на вероятность распада, не является очевидным.

Триплет-синглетные переходы наблюдаются при фотоиницированном распаде инициаторов [25; 26], при этом внешнее магнитное поле может оказывать существенное влияние. То есть время жизни триплетных радикальных пар достаточно для интеркомбинационного перехода. Но синглетная радикальная пара должна рекомбинировать быстро. Однако анализ продуктов распада азо-инициаторов позволяет сделать предположение, что такие переходы все-таки имеют место. В частности, при термоиницированном распаде все геминальные радикальные пары в отсутствии интеркомбинационных переходов должны быть синглетными, однако выход продуктов рекомбинации геминальных радикальных пар выглядит

заниженным, учитывая существенный клеточный эффект [24–27]. С одной стороны, одинаковая структура радикалов в продуктах распада AIBN, следствием которой является равенство их g-факторов в основном колебательном состоянии, должна приводить к отсутствию влияния МП на вероятность конверсии по Δg – механизму. Но, с другой стороны, при распаде по концертному механизму по двум связям, между которыми находится молекула азота, как для синглетной радикальной пары, корреляция между образующимися радикалами будет ослаблена, так что они могут находиться на различных колебательных уровнях. В этом случае их g- и A-тензоры будут различаться, что будет способствовать интеркомбинационным переходам. Для того, чтобы оценить данный эффект, были вычислены g- и A-тензоры радикалов (CH₃)₂C·(CN) синглетной и триплетной молекул AIBN в минимуме энергии и после 1000 фс молекулярно-динамического моделирования, когда корреляция между ними практически отсутствует и их конфигурации с большой вероятностью отвечают разным колебательным уровням. В таблице 1 приведены рассчитанные в эти моменты времени собственные значения g-тензоров, а в качестве инварианта A-тензоров приведены значения A_{эфф}, рассчитанные по формуле [26]:

$$A_{эфф} = \left(\sum A^o \right)^{1/2},$$

где символом A обозначен A-тензор в диагональной форме, а суммирование производится по всем протонам радикала.

Таблица 1

Собственные значения g-тензоров и инварианты A_{эфф} радикалов (CH₃)₂C·(CN) синглетной и триплетной молекул AIBN в минимуме энергии и после 1000 фс молекулярно-динамического моделирования

Параметр	t=0	t=1 пс	
		Синглет	Триплет
g _{xx}	2,002226	2,002388	2,002331
g _{yy}	2,003132	2,003412	2,003585
g _{zz}	2,003851	2,004030	2,003647
A _{эфф} · 10 ⁻⁸ , Гц	2,39	1,84	2,80

Таким образом, проведенный расчет свидетельствует о возможном влиянии внешнего постоянного МП на кинетику выхода радикалов в объем при термическом распаде AIBN, что, в свою очередь, должно приводить к росту скорости инициирования окисления, что соответствует наблюдаемым экспериментальным данным [16; 17; 18; 19].

Рассмотрим реакцию присоединения кислорода к двойной связи на примере стирола. Здесь так же, как и в предыдущем случае, механизм МЭ реализуется через влияние магнитного поля на вероятность триплет-синглетной конверсии радикальной пары в ходе реакции. В работах [16; 18] на основании полученных экспериментальных данных показано, что влияние МП определяется механизмом взаимодействия O₂ с π-связью. Реакция протекает через образование триплетного бирадикала, который иницирует цепи окисления: O₂ + CH₂=C< → O₂ + C=C → [·OOC-C·]^T → ·OOSH₂-C< по реакциям с O₂ и π-связями. Земаповское взаимодействие стимулирует триплет-синглетную конверсию через переход T – S и приводит к образованию нерадикальных соединений молекулярных продуктов диоксетана и продуктов его распада:



В результате доля радикального инициирования падает, и знак МЭ будет отрицательным [18]. При этом не все детали данного механизма были описаны ввиду отсутствия соответствующих квантово-химических расчетов. В предыдущем случае магнитное поле приводит к увеличению переходов S-T, а в реакции зарождения имеет место обратная картина: магнитное поле изменяет вероятность T-S переходов. Поскольку устойчивым спиновым состоянием молекулярного кислорода является триплетное, то предреакционный комплекс, включающий молекулы стирола и кислорода, связанные межмолекулярным взаимодействием, также является триплетным. В результате реакции могут возникать первичные радикальные пары, также находящиеся в триплетном состоянии. При присоединении неспаренных элек-

тронов радикальных пар к двойным связям олефина начинается цепной процесс окисления. Вместе с тем в результате триплет-синглетных переходов в радикальных парах могут образовываться молекулярные соединения. Поскольку в данном случае, в отличие от инициирования азоинициатором, синглетные состояния находятся по энергии ниже исходного триплетного, такие процессы будут выводить образующиеся соединения из цепного процесса и знак МЭ будет отрицательным.

Подводя итоги, можно сделать вывод о том, что влияние магнитного поля на отдельные стадии цепного окисления связано с эволюцией радикальных пар. Обнаруженный эффект может быть обусловлен кинетическими особенностями детального механизма цепного процесса. Ответ на этот вопрос следует искать в сочетании теоретического анализа с экспериментальным изучением элементарных реакций.

Литература

1. Hayashi H. Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects on Chemical and Biochemical Reactions. Singapore: World Scientific Printers (S) Pte Ltd, 2004.
2. Buchachenko L. Magneto-biology and medicine. NY: Nova Science Publishers, 2014.
3. Neurosci / V. Kokhan, M. Matveeva, A. Mukhametov, A. Shtemberg // Biobehav. Rev. 2016. № 71. P. 621.
4. Binhi V., Prato F. PLoS One. 2017. 12. e0179340.
5. Kazin V., Guzov E., Pliss E., Moshareva V., Makaryin V., Levshin N., Baranov A. Biophysics, 2017. 62. 821.
6. Buchachenko A. Chemical Polarization of Electrons and Nuclei. Science Publ., Moscow, 1974. 246 p. (Russ.)
7. Zhang B., Tian L. Bioelectromagnetics. 2020. 41. 573.
8. Buchachenko A. L., Pliss E. M. Isotope effects of hydrogen and atom tunnelling // Russian Chemical Reviews. 2016. V. 85. I. 6. P. 557–564.
9. Sampson C., Keens R., Kattnig D. Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. № 21. P. 13526.
10. Lukzen N., Ivanov K., Sadovsky V., Sagdeev R. J. Chem. Phys. 2020. 152. P. 34103.
11. McLauchlan K. A., Steiner U. E. The spin-correlated radical pair as a reaction intermediate // Mol. Phys. 1991. V. 73. P. 241–263.
12. Woodward J. R. Radical pairs in solution // Prog. React. Kinet. Mech. 2002. V. 27. P. 165–207.
13. Buchachenko A. L. Experimental testing of molecular dynamic function of pairs by the isotope selectivity of radical recombination // Russ. Chem. Bull. 1995. V. 44. 1571e1577.
14. Adam B., Sinayskiy I., Petruccione F. Sci. Rep. 2018. V. 8. 1e10.
15. Progress Biophys / A. Buchachenko, A. Bukhvostov, K. Ermakov, D. Kuznetsov // Mol. Bio. 2020. V. 155. P. 1–19.
16. Usselman R., Hill I., Singel D., Martino C. PLoS ONE. 2014. V. 9. P. 1–13.
17. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Mendeleev Commun. 2017. V. 27. P. 246–247.
18. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. J. Phys. Org. Chem. 2019. V. 32. P. 1.
19. Pliss E., Grobov A., Kuzaev A., Buchachenko A. Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 433–436.
20. Pliss E. M., Grobov A. M., Kuzaev A. K., Buchachenko A. L. Mendeleev Commun. 2021. V. 31. P. 341–342.
21. Fedin M., Purtov P., Bagryanskaya E. J. Chem. Phys. 2003. Vol. 118. P. 192–201.
22. Gohdo M., Wakasa M., Kitahama, Y. Sakaguchi Y. J. Photochem. Photobiology. A: Chemistry. 2008. V. 199. P. 130–135.
23. McKenzie I. Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. V. 13. P. 1168–1173.
24. Denisov E., Afanas'ev I. Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton (FL): CRC Press, 2005. 992 p.
25. Pliss E., Safiulin R., Zlotsky S. Inhibited oxidation of unsaturated compounds. Kinetics, mechanism, correlation of structure with reactionary ability. Saarbruchen: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012. 130 p.
26. Khudyakov I. V., Arsu N., Jockusch S., Turro J. Desig. Monomers Polym. 2003. 6. 91.
27. Denisov E., Denisova T., Pokidova T. Handbook of radicals initiators. Wiley, New York. 2003. 886 p.

Magnetic field effect on the oxidation of unsaturated compounds by molecular oxygen

E. M. Pliss

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003
E-mail: pliss@uniyar.ac.ru

A quantum-chemical analysis of the effect of a constant magnetic field on radical formation in the processes of chain oxidation of organic compounds by molecular oxygen is presented. The calculation of the total electronic energies and thermodynamic functions of the compounds involved in the reactions was performed by the density functional method with the hybrid exchange-correlation functional of Becke, Lee, Yang and Parr DFT B3LYP/6-311G** using the NWChem software package.

Keywords: magnetic effect; kinetic and quantum-chemical analysis; evolution of radical pairs

Синтез и функционализация галогенпроизводных пиридо[1,2-а]бензимидазола

Л. И. Савина, Р. С. Бегунов

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003

E-mail: begunov@uniyar.ac.ru

В ходе работы были получены галогенпроизводные пиридо[1,2-а]бензимидазола: 9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазол, 8-бром-9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазол и 8,9-дихлорпиридо[1,2-а]бензимидазол. Изучены возможные пути функционализации полученных галогенпроизводных в реакциях S_EAr , S_NAr , а также восстановления.

Ключевые слова: хлорид N-(2-нитро-6-хлорфенил)пиридиния; галогенпроизводные пиридо[1,2-а]бензимидазола; восстановительная циклизация; ароматическое электрофильное замещение; галогенирование

Пиридо[1,2-а]бензимидазолы являются востребованным классом азотсодержащих гетероароматических соединений в связи с проявлением ими высокой биологической активности [1; 2; 3; 4; 5], поэтому в данной работе были разработаны эффективные протоколы синтеза новых конденсированных производных бензимидазола с узловым атомом азота. В качестве таковых были предложены галогенсодержащие гетероциклы. Наличие атомов галогенов в молекуле должно способствовать увеличению фармакологических свойств вещества [6; 7; 8]. Схема синтеза включала стадии формирования пиридо[1,2-а]бензимидазольного ядра и различные реакции его функционализации.

Синтез 9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазола **4** (схема 1) осуществляли в ходе внутримолекулярной восстановительной циклизации хлорида 1-(2-нитро-6-хлорфенил)пиридиния (**3**) по отработанной ранее методике [9; 10; 11]. Соль **3**, из которой был образован 9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазол, получали путём кватернизации 2,3-дихлорнитробензола с пиридином. Так как реагент **1** содержал только один сильный электронакцепторный заместитель – NO_2 -группу, требовались жёсткие условия. Реакцию проводили в избытке кипящего пиридина в течение 16 часов с отделением продукта **3** из реакционной смеси через 8 ч.

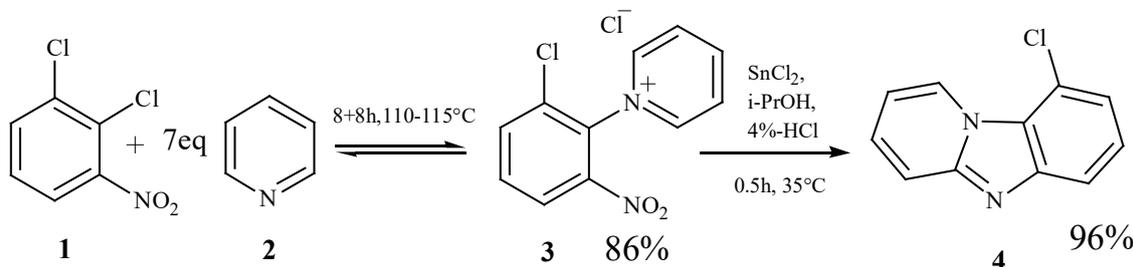


Схема 1

Введение брома в молекулу 9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазола (**4**) проводилось в условиях реакции S_EAr (схема 2). N-Бромсукцинимид в конц. H_2SO_4 прикапывали 2 ч к раствору **4** в серной кислоте, после чего реакционную смесь перемешивали 10 ч. Введение атома брома неожиданно проходило в *орто*-положении к хлору, который благодаря $-I$ эффекту являлся *пара*-ориентантом. Выход 8-бром-9-хлорпиридо[1,2-а]бензимидазола (**5a**) составил 92 %.

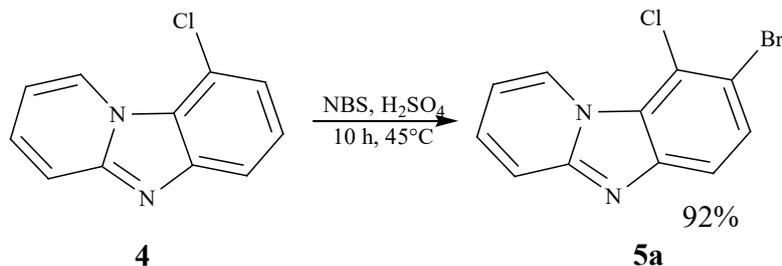


Схема 2

При использовании N-хлорсукцинимидом полная конверсия **4** наблюдалась только через 20 часов. Поэтому был сделан вывод, что реакция хлорирования (схема 3) протекала менее активно, чем процесс бромирования. Реакционным центром также являлось 8 положение гетероцикла. 8,9-Дихлорпиридо[1,2-*a*]бензимидазол (**5b**) после очистки был выделен с выходом 88 %.

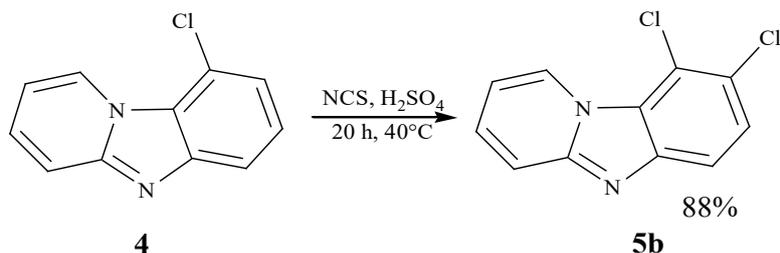


Схема 3

С применением нитрующей смеси $\text{KNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ было осуществлено введение NO_2 -группы в 8,9-дигалогенпроизводные пиридо[1,2-*a*]бензимидазола **5a, b** (схема 4). В данных субстратах наблюдалась несогласованная ориентация заместителей. Поэтому возможно образование как 6-нитро-, так и 7-нитропроизводного. Реакцию проводили при 40–50°C в течение 5 часов. Анализ реакционной смеси показал наличие только 6-нитро-8,9-дигалогенпиридо[1,2-*a*]бензимидазола **6a, b**.

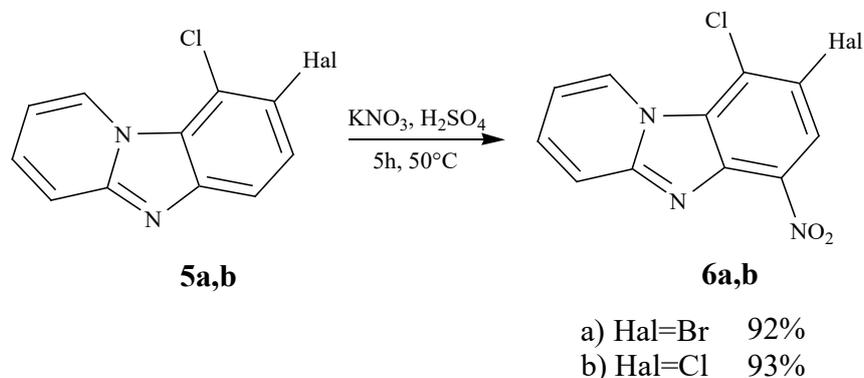


Схема 4

В ходе подбора растворителя для восстановления нитросоединения **6a** (схема 5) установлено, что оптимальной являлась смесь уксусной и 12 %-й соляной кислоты в соотношении 3:1. В качестве восстановителя использовался SnCl_2 . Синтез проводили 0.5 ч при 80°C. Выход 8-бром-9-хлорпиридо[1,2-*a*]бензимидазол-6-амин составил 88 %.

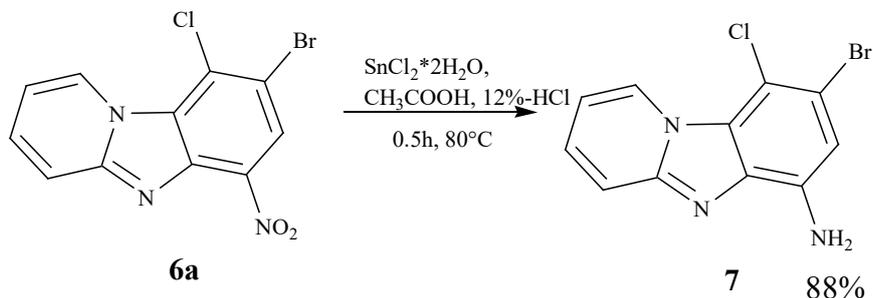


Схема 5

Помимо соединений, содержащих атомы галогенов непосредственно в гетероцикле, определенный интерес представляют галогенпроизводные, в которых галоген находится в составе фенильного заместителя [2; 12]. С целью получения такого продукта была изучена возможность осуществления реакции $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ с 4-хлортиофенолом (**8**). Ранее нашей научной группой было установлено, что 7-хлор-8-нитропиридо[1,2-*a*]бензимидазол являлся слабым электрофилом. В реакцию с тиофенолом при температуре менее 140°C он не вступал. При проведении процесса при 150°C продукт замещения присутствовал в реакционной смеси в незначительном количестве [13; 14].

Использование в качестве субстрата галогеннитросоединения **6a** позволило получить целевой 8-бром-6-нитро-9-((4-хлорфенил)тио)пиридо[1,2-*a*]бензимидазол (**9**). Полная конверсия исходного соединения **6a** при 120°C наступала через 5 часов. После очистки перекристаллизацией в ДМФА выход **9** составил 91%. Полученные данные свидетельствовали о том, что 9-хлор-6-нитрогетарен **6a** проявлял более сильные электрофильные свойства в реакции S_NAr по сравнению с 8-нитро-7-хлорпиридо[1,2-*a*]бензимидазолом.

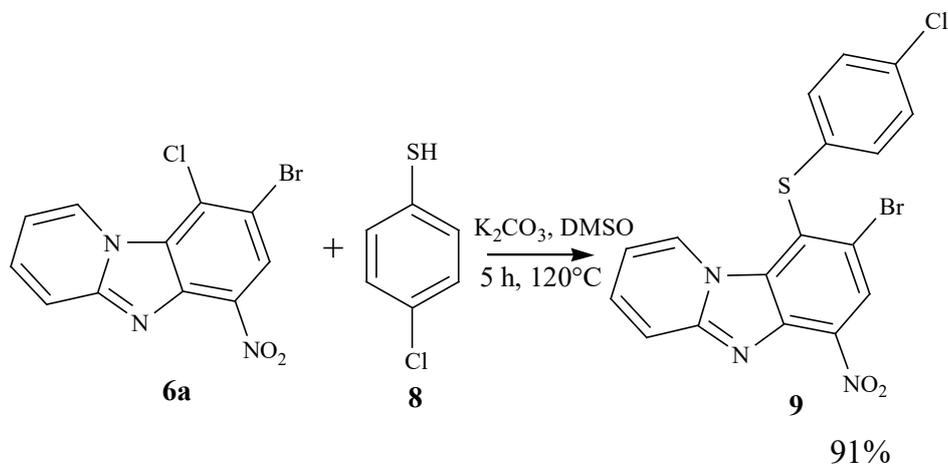


Схема 6

Образование всех полученных продуктов было доказано методами 1H , ^{13}C , а также 1H - 1H NOESY ЯМР-спектроскопии. Так, на рис. 1 приведен ЯМР 1H -спектр 8-бром-6-нитро-9-((4-хлорфенил)тио)пиридо[1,2-*a*]бензимидазола.

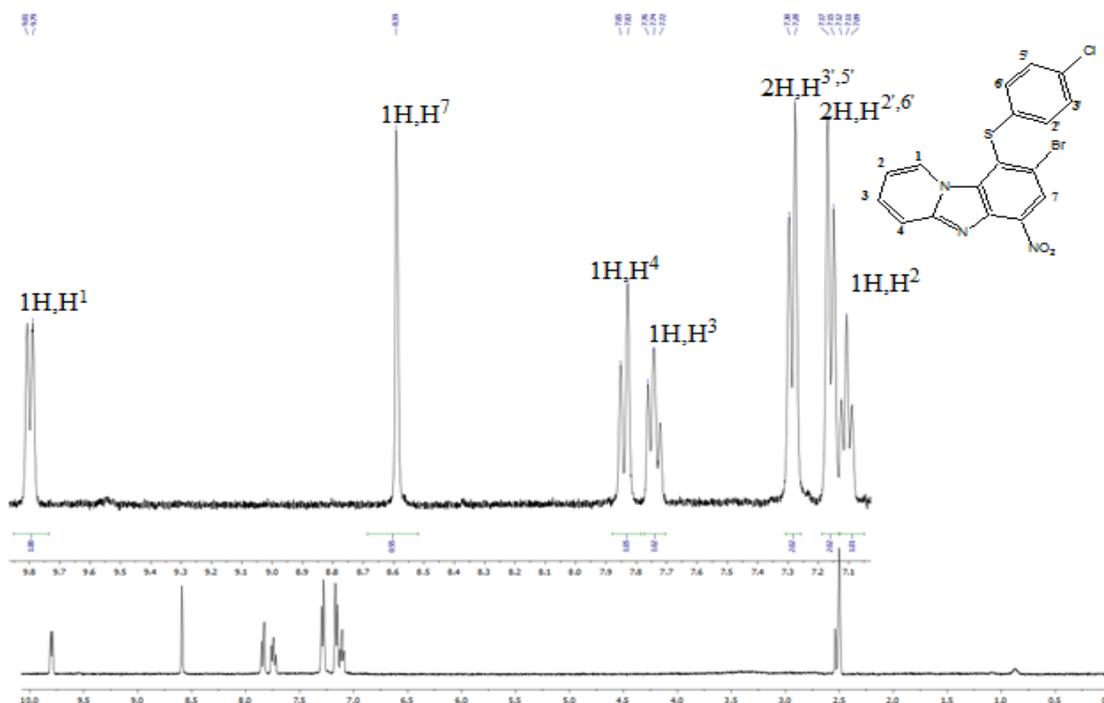


Рисунок 1. ЯМР 1H -спектр 8-бром-6-нитро-9-((4-хлорфенил)тио)пиридо [1,2-*a*]бензимидазола (Bruker DRX400, SF=400 МГц, растворитель и внутренний стандарт DMSO- d_6).

В 1H ЯМР спектре присутствовали сигналы протонов H^2 , H^3 , H^4 , H^1 пиридинового кольца в области 7,11 м.д., 7,74 м.д., 7,84 м.д., 9,80 м.д. и сигнал протона конденсированного бензольного кольца H^7 , который выходил в виде синглета при 8.59 м.д. Сигналы ароматических протонов тиофенольного фрагмента $H^{2',6'}$ и $H^{3',5'}$ находились в области 7,16 м.д. и 7,29 м.д. соответственно.

Литература

1. Structure-Activity Relationship and in Vitro Absorption, Distribution, Metabolism, Excretion, and Toxicity (ADMET) Studies of N-aryl 3-Trifluoromethyl Pyrido[1,2-a]benzimidazoles That Are Efficacious in a Mouse Model of Schistosomiasis / G. Mayoka, J. Keiser, C. Häberli, K. Chibale // *ACS Infect. Dis.* 2019. V. 5. P. 418–429.
2. A ratiometric fluorescent probe for sensing sulfite based on a pyrido[1,2-a]benzimidazole fluorophore / L. Aikun, J. Ruixue, S. Shili, C. Xiaoqun, G. Yanqing // *New J. Chem.* 2017. V. 41. Iss.18. P. 10096–10100.
3. Шевченко А. А., Хараева З. Ф. Влияние производных бензимидазола и азафлуорена на активность орнитин-декарбоксилазы в бесклеточной тест-системе из регенерирующей печени крыс // *Фундаментальные исследования.* 2010. № 2. С. 148–151.
4. Синтез и противовирусная активность фторсодержащих производных пиридо[1,2-а]бензимидазолов / С. К. Котовская, З. М. Баскакова, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин, Е. Ф. Беланов, Н. И. Бормотов, С. М. Балахнин, О. А. Серова // *Хим.-фарм. журнал.* 2005. Т. 39. № 11. С. 12–16.
5. Арутюнян А. А., Авакимян Дж. А., Степанян Г. М. Антибактериальные свойства некоторых полициклических гетероциклов на основе пиримидина и бензимидазола // *Биолог. Журнал Армении.* 2016. V. 68. № 2. С. 88–91.
6. Богданова Д. М., Четвертакова. А. В. Синтез и антибактериальная активность галогенпроизводных бензимидазола // *Тенденции развития науки и образования.* 2022. № 89-1. С. 31–34.
7. Synthesis, antiprotozoalandanticanceractivityofsubstituted 2- trifluoromethyl- and 2-pentafluoroethylbenzimidazoles / M. Andrzejewska, L. Yépez-Mulia, R. Cedillo-Rivera, A. Tapia, L. Vilpo, J. Vilpo, Z. Kazimierczuk // *European Journal of Medicinal Chemistry.* 2002. V. 37. P. 973–978.
8. Синтез и противомикробная активность 4-арилсульфанилпроизводных 5-аминопиразолов / П. В. Ткаченко, Е. В. Ткаченко, И. А. Журавель, В. В. Казмирчук, У. Б. Дербисбекова // *Вестник КазНМУ.* 2017. № 2. С. 317–321.
9. Бегунов Р. С., Рызванович Г. А., Фирганг С. И. Простой способ синтеза замещенных бензо[4,5]имидазо[1,2-а]пиридинов // *Журнал органической химии.* 2004. Т. 40. № 11. С. 1740–1742.
10. Бегунов Р. С., Рызванович Г. А. Восстановительная циклизация хлорида N-(2,4-динитрофенил)пиридиния хлоридом олова (II) // *Химия гетероциклических соединений.* 2004. № 9. С. 1407–1408.
11. Бегунов Р. С., Рызванович Г. А. Синтез пиридо[1,2-а]бензимидазолов и других конденсированных производных имидазола с узловым атомом азота // *Успехи химии.* 2013. Т. 82. № 1. С. 77–97.
12. Придворов Г. В., Муха О. Ю., Липатов В. А. Противосудорожные свойства конденсированных производных имидазобензимидазола // *MedChem-Russia* 2021. Материалы конференции 5-ой Российской конференции по медицинской химии с международным участием. Волгоград, 2021. С. 439.
13. Карташова Т. С., Бегунов Р. С. Электрофильные свойства галогеннитро-, динитропиридо[1,2-а]бензимидазолов // *Семьдесят третья всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. Сборник материалов конференции.* Ярославль, 2020. С. 86–89.
14. Карташова Т. С. Функционализация пиридо[1,2-а]бензимидазолов в условиях реакций SEAr и SNAr. // *Тенденции развития науки и образования.* 2020. Т. 64. № 1. С. 148–154.

Synthesis and functionalization of halogen derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazole

L. I. Savina, R. S. Begunov

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: begunov@uniyar.ac.ru

In the course of the work, halogen derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazole were obtained: 9-chloropyrido[1,2-a]benzimidazole, 8-bromo-9-chloropyrido[1,2-a]benzimidazole and 8,9-dichloropyrido[1,2-a]benzimidazole. Possible ways of functionalization of the obtained halogen derivatives in SEAr, SNAr, and reduction reactions were studied.

Keywords: N-(2-nitro-6-chlorophenyl)pyridinium chloride; halogen derivatives of pyrido[1,2-a]benzimidazole; reductive cyclization; aromatic electrophilic substitution; halogenation

Реакционная способность полифенолов как ингибиторов окисления тетрагидрофурана в водной среде

И. В. Тихонов, В. А. Рябкова, Л. И. Бородин, Е. М. Плисс

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова,
ул. Советская, 14, Ярославль, 150003
E-mail: i.tikhonov@uniyar.ac.ru

Исследована кинетика ингибированного поли- и монофенолами окисления тетрагидрофурана в водной среде. Показано, что антиоксидантная активность фенолов возрастает при увеличении pH, что объясняется реакциями ионизированных форм фенолов, в том числе по механизму переноса электрона. Согласно результатам квантовохимических расчетов, ионизация фенолов снижает энергии разрыва связей O–H. Высокие константы скорости реакции переноса электрона объясняются низкими энергиями Гиббса при активации данных процессов.

Ключевые слова: антиоксидант; ингибированное окисление; тетрагидрофуран; константа скорости; перенос электрона; квантовохимические расчеты

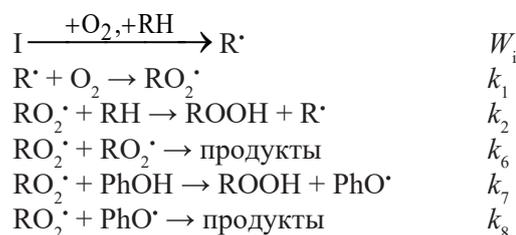
Полифенолы по своей природе являются антиоксидантами и способны тормозить окислительные процессы, в том числе в живых организмах. Антиоксидантную активность (АОА) полифенолов исследуют на различных модельных системах. В клетках живых организмов реакции радикалов с антиоксидантами протекают как в липидных мембранах, так и в водной среде. Подробно исследовать реакции антиоксидантов в водной среде можно на модели окисления тетрагидрофурана в водном растворе.

В настоящей работе исследована АОА ряда моно- и полифенолов, представленных на схеме, при окислении тетрагидрофурана (ТГФ) в водном растворе при 310 К и различных pH среды.



Кинетику окисления изучали по убыли концентрации растворенного кислорода с применением кислородного биологического монитора YSI 5300A. В качестве буферного раствора использовали смесь 0,1 М растворов Na₂HPO₄ и NaH₂PO₄. Условия эксперимента: [ТГФ] = 2,48 М (20 % ТГФ по объему в растворе), [AAPH] = 22,2 мМ ($W_1 = 3,6 \cdot 10^{-8} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$).

Механизм ингибированного окисления ТГФ в водном растворе можно представить упрощенной схемой:



АОА характеризовали двумя независимыми параметрами: константой скорости взаимодействия фенола с пероксидным радикалом k_7 и коэффициентом ингибирования f , теоретическое значение которого для фенолов равно двум.

Типичные зависимости скорости окисления от концентрации антиоксиданта при различных рН среды на примере протокатеховой кислоты 7 представлены на рис. 1. Высокие значения f (табл. 1) обусловлены реакциями продуктов превращения антиоксидантов, приводящими к регенерации ОН-групп. Значения k_7 при рН 7,4 на 1,5 – 2 порядка превышают k_7 при окислении метиллинолеата в мицеллах TritonX-100 [1].

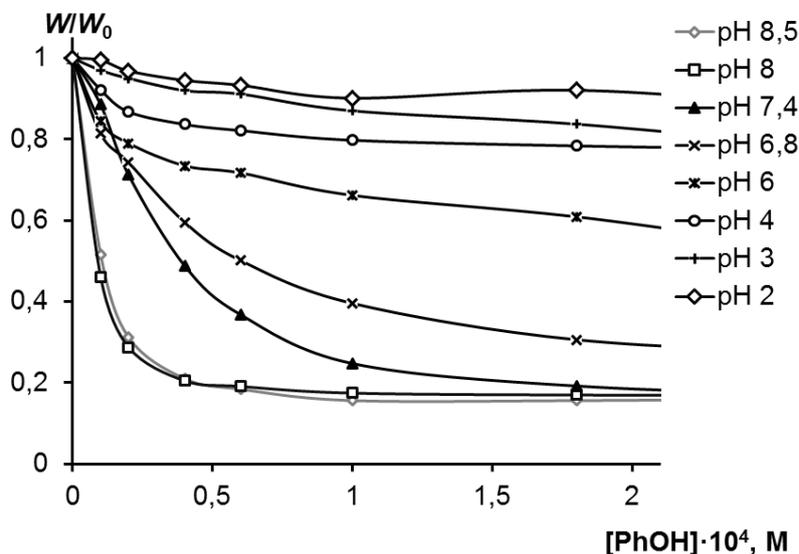
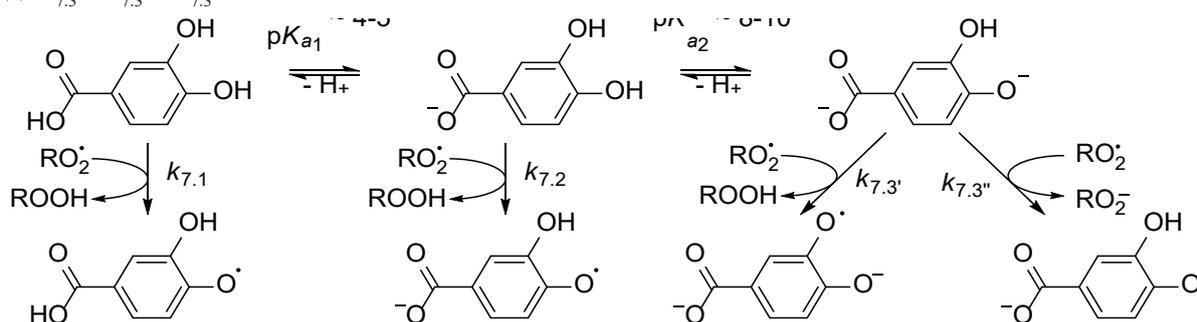


Рисунок 1. Зависимости скорости окисления ТГФ от концентрации при различных рН.

С увеличением рН АОА возрастает вследствие участия в ингибировании ионизированных форм фенолов. Возможные варианты взаимодействия различных форм антиоксиданта с RO_2^{\cdot} представлены на схеме на примере протокатеховой кислоты 7. Ионизация карбоксильной группы приводит к повышению электронной плотности на фенольной группе, вследствие чего ожидаемое значение $k_{7,2}$ выше, чем $k_{7,1}$. В результате ионизации фенольной группы может происходить еще большее ослабление другой связи О–Н в молекуле ($k_{7,3'} > k_{7,2}$) либо взаимодействие с RO_2^{\cdot} может протекать по механизму переноса электрона (3''). Следует отметить, что пути (3') и (3'') кинетически неразличимы, однако путь (3') невозможен для монофенолов. Эффективная константа скорости k_7 , учитывающая взаимодействие RO_2^{\cdot} с нейтральной (XH_2), анионной (XH^-) и дианионной (X^{2-}) формами антиоксиданта, определяется уравнением (1), где $k_{7,3} = k_{7,3'} + k_{7,3''}$.



$$k_7 = k_{7,1} \frac{[XH_2]}{[XH_2]_0} + k_{7,2} \frac{[XH^-]}{[XH_2]_0} + k_{7,3} \frac{[X^{2-}]}{[XH_2]_0} \quad (1)$$

На рис. 2 представлены примеры сопоставления экспериментальных значений k_7 при различных рН с рассчитанными по уравнению (1). На кривых имеются два скачка, отвечающих диссоциации карбоксильной и феноксильной групп, и при рН > 8 значения k_7 выходят на предел. Оцененные константы скорости (табл. 1) увеличиваются в ряду $k_{7,1} < k_{7,2} < k_{7,3}$. Ионизация карбоксильной группы приводит к увеличению константы скорости в 2–12 раз (в парах $k_{7,1}$ – $k_{7,2}$), в то время как ионизация фенольной группы –

к возрастанию на 1–2 порядка (в парах $k_{7,2}$ – $k_{7,3}$). Данный факт для монофенолов **1**, **8**, **10**, **11**, **13** однозначно свидетельствует о наличии реакции переноса электрона (7.3''), протекающей с высокой скоростью, поскольку путь (7.3') в этом случае невозможен.

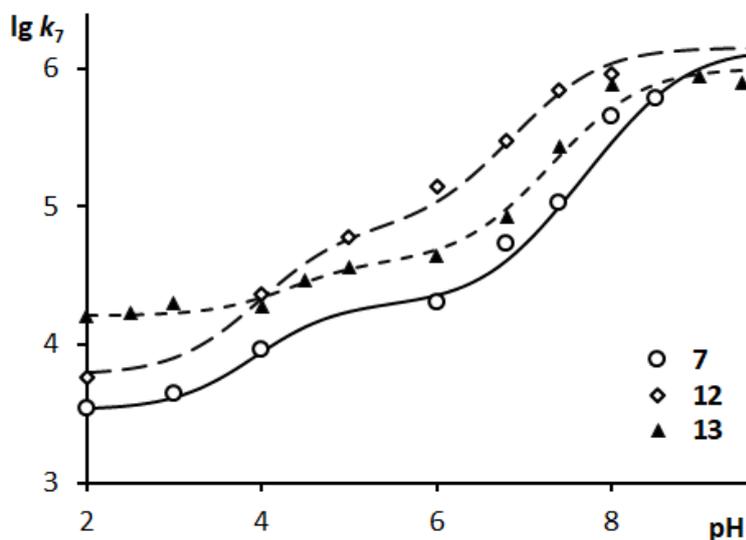


Рисунок 2. Зависимости $\lg k_7$ от pH. Точки – эксперимент, линии – расчет по уравнению (1).

Для объяснения полученных результатов были проведены квантово-химические расчеты энергий разрыва связи в молекулах фенолов (D_{OH}), энтальпий (ΔH) и активационных барьеров (ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger) реакций (7.1), (7.2) и (7.3''). Расчеты проводили в программе Orca 5.0.4. Оптимизацию геометрии частиц и расчет гессиана проводили методом r²SCAN-3с, а расчет энергии – методом ω B97M-V в базисе def2-QZVPD. При расчете энтальпий и энергий Гиббса учитывали энергии нулевых колебаний и поправки на температуру. Учет влияния среды производили в рамках континуальных моделей CPCM и SMD. Результаты расчета сведены в табл. 2.

Таблица 1

Экспериментальные значения k_7 ($\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$) и f при окислении ТГФ в водной среде при pH 7,4, а также значения $k_{7,1}$ – $k_{7,3}$ ($\text{M}^{-1}\cdot\text{c}^{-1}$) и $\text{p}K_a$, полученные в результате моделирования

PhOH	$k_7 \cdot 10^{-4}$ (pH 7,4)	f (pH 7,4)	$k_{7,1} \cdot 10^{-4}$	$k_{7,2} \cdot 10^{-4}$	$k_{7,3} \cdot 10^{-4}$	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
1	5,0	1,5	–	1,5	190	–	8,1
2	38	2,7	–	3,9	350	–	8,0
3	23	2,0	–	7,5	23,5	–	4,4
4	26	5,5	–	–	–	–	–
5	26	6,0	–	7,5	130	–	8,2
6	0,74	–	–	–	–	–	–
7	11	3,1	0,34	2,0	140	4,3	8,6
8	40	3,9	2,0	4,0	300	4,5	8,4
9	11	1,2	–	–	–	–	–
10	1,6	–	–	1,5	160	–	9,4
11	5,9	–	0,44	1,3	100	4,5	8,7
12	70	6,4	0,6	7,0	140	4,5	7,5
13	27	4,4	1,6	4,0	100	4,5	8,0

Ионизация карбоксильной группы в кислотах **6–13** приводит к снижению D_{OH} на 1,5–3,5 ккал/моль. Более низкие D_{OH} в анионах по сравнению с D_{OH} в молекулах фенольных кислот объясняют более высокие значения $k_{7,2}$ по сравнению с $k_{7,1}$ (табл. 1). Протонирование аминогруппы в катехоламинах **4**, **5** незначительно повышает D_{OH} . Ионизация карбоксильной группы также снижает расчетную энтальпию

активации ΔH^\ddagger реакции (7.2) по сравнению с (7.1). Прослеживаются тенденции к увеличению значений $k_{7.1}$ и $k_{7.2}$ при снижении D_{OH} и ΔH^\ddagger .

Таблица 2

Расчетные значения D_{OH} и параметры реакций (7.2) и (7.3'') (ккал/моль)

PhOH	D_{OH}'	D_{OH}	(7.1)	(7.2)			(7.3'')		
			ΔH^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger	ΔH	ΔH^\ddagger	ΔG^\ddagger
1	–	81,9	–	–4,0	10,0	21,6	–3,1	3,3	3,2
2	–	81,8	–	–4,1	9,3	20,5	2,0	5,4	4,9
3	–	77,9	–	–8,1	6,1	19,4	0,6	5,2	4,9
4	81,8	80,7	–	–5,3	–	–	1,1	5,5	5,4
5	81,9	79,5	–	–6,5	–	–	–0,1	4,9	5,0
6	86,9	83,4	12,7	–2,5	9,6	22,5	0,4	4,8	5,1
7	85,0	81,5	10,0	–4,4	5,6	19,0	2,2	5,8	6,3
8	82,5	79,3	8,3	–6,6	5,0	18,3	–3,2	3,3	3,5
9	80,8	78,3	7,5	–7,6	4,1	17,5	1,3	5,4	5,3
10	87,4	85,9	10,2	–0,1	10,9	22,5	3,5	6,2	5,9
11	82,9	81,3	10,3	–4,6	6,9	18,6	–1,3	3,8	3,6
12	81,5	80,1	7,7	–5,8	2,1	15,0	1,4	5,1	4,9
13	79,0	77,7	6,6	–8,2	2,0	14,9	–4,4	2,5	2,4

Реакция (7.3'') протекает по механизму переноса электрона с феноксид-аниона на пероксидный радикал с образованием феноксильного радикала. Значения $k_{7.3}$ на 1–2 порядка превышают $k_{7.2}$. При этом, согласно расчетным данным, реакция отрыва атома водорода (7.2) более экзотермична по сравнению с реакцией переноса электрона (7.3''), которая для некоторых фенолов эндотермична. Но тепловые эффекты не являются однозначным критерием реакционной способности, поскольку принцип линейности свободных энергий соблюдается только в пределах одной реакционной серии, но не для реакций, протекающих по разным механизмам.

Необходимо сопоставить активационные параметры данных процессов. Для реакции переноса электрона (7.3'') соответствующие величины рассчитывали по теории Маркуса [2]. Несмотря на то, что величины ΔH^\ddagger для реакций (7.2) и (7.3'') сопоставимы, ΔG^\ddagger для реакции переноса электрона на 10–19 ккал/моль ниже, чем для реакции отрыва атома водорода. Именно это различие видится определяющим в разнице между $k_{7.3}$ и $k_{7.2}$ на 1–2 порядка. Высокие значения ΔG^\ddagger для реакции (7.2), по-видимому, определяются высокой отрицательной энтропией активации, поскольку при образовании активированного комплекса требуется благоприятная ориентация реагентов, при этом происходит значительное упорядочивание системы. Реакция же (7.3'') происходит в результате перескока электрона с феноксид-аниона на пероксидный радикал при сближении реагентов на некоторое расстояние, определенной ориентации реагентов при этом не требуется.

Значения $k_{7.3}$ напрямую не коррелируют с величинами ΔG^\ddagger . При этом для полифенолов дополнительный вклад в увеличение $k_{7.3}$ может давать реакция (7.3'), протекающая путем отрыва от феноксид-аниона атома водорода в положении 3. При этом, согласно результатам расчетов, ионизация фенольной группы в положении 4 дополнительно ослабляет связь O–H в феноксильном радикале по сравнению с молекулой фенола (или анионом фенольной кислоты) на 4–8 ккал/моль, облегчая протекание реакции (7.3').

Таким образом, высокие значения k_7 при окислении ТГФ в водной среде при pH 7,4 объясняются реакциями ионизированных форм фенолов с пероксидным радикалом, в том числе по механизму переноса электрона.

Финансирование: Работа финансировалась Российским научным фондом (грант № 20-13-00148).

Литература

1. The mechanism of the antioxidant action of polyphenols during the oxidation of methyl linoleate in micelles / I. Tikhonov et al. // 3rd International Symposium on Lipid Oxidation and Antioxidants. Frankfurt, 23–24 November, 2020. P. 29.

2. Reassessment of the four-point approach to the electron-transfer Marcus-Hush theory / O. Lopez-Estrada et al. // ACS omega. 2018. V. 3. Iss. 2. P. 2130–2140.

Reactivity of polyphenols as inhibitors of tetrahydrofuran oxidation in an aqueous medium

I. V. Tikhonov, V. A. Ryabkova, L. I. Borodin, E. M. Pliss

P. G. Demidov Yaroslavl State University,
14 Sovetskaya str., Yaroslavl, 150003

E-mail: i.tikhonov@uniyar.ac.ru

The kinetics of tetrahydrofuran oxidation inhibited by poly- and monophenols in an aqueous medium has been studied. It has been shown that the antioxidant activity of phenols increases with increasing in pH, which is explained by the reactions of ionized forms of phenols, including the electron transfer mechanism. According to the results of quantum chemical calculations, the ionization of phenols decreases the O–H bond dissociation enthalpy. The high rate constants of the electron transfer reaction are explained by the low Gibbs activation energies of these processes.

Keywords: antioxidant; inhibited oxidation; tetrahydrofuran; rate constant; electron transfer; quantum chemical calculations

Funding: This work was funded by the Russian Science Foundation (Grant № 20-13-00148).

Научное издание

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ БИОЛОГИИ, ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ

Материалы конференции

Всероссийская научно-практическая конференция
«Современные проблемы биологии, химии, экологии»
Ярославль, 17–21 октября 2023 года

Корректор А. А. Талицкая
Верстка С. В. Тарнуев

Подписано в печать 12.09.23. Формат 60×84/8.
Усл. печ. л. 17,7. Уч.-изд. л. 12,48. Тираж 50 экз.

Оригинал-макет подготовлен на факультете биологии и экологии ЯрГУ

ООО «Филигрань»
ул. Свободы, 91, Ярославль, 150049.



В сборнике опубликованы статьи участников
Всероссийской научно-практической конференции

«Современные проблемы биологии, химии, экологии»

(Ярославль, 17–21 октября 2023 г.).

На конференции были рассмотрены новейшие достижения и результаты исследований ученых, специализирующихся в различных областях естественных наук. В сборнике представлены работы

по следующим направлениям:

экспериментальная фитобиология, микробиология и биотехнологии, зоология и экология, физиология, биомедицина и здоровье человека, морфология, биоэлементология и генетическая токсикология, фундаментальная и прикладная химия

Конференция посвящена
220-летию

**Ярославского государственного университета
им. П. Г. Демидова,**

а также юбилейным датам ученых и преподавателей факультета биологии и экологии, стоявших у истоков его создания:

105-летию со дня рождения
Петра Григорьевича Ошмарина

100-летию со дня рождения
**Владимира Николаевича Алексинского
Александры Иосифовны Борисевич
Льва Андреевича Жакова
Юрия Владимировича Кукушкина
Ольги Васильевны Титовой**

95-летию со дня рождения
**Зинаиды Сергеевны Донец
Генриха Евгеньевича Сабурова**