

# Вестник Воронежского государственного университета

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ



СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ

Издается с 2000 г.

Выходит 4 раза в год

---

---

Серия: Химия. Биология. Фармация, 2016, № 3, Июль – Сентябрь

---

---

## ХИМИЯ

- Алемасова А. С., Сархил М. Р.*  
НОВЫЙ МОДИФИКАТОР ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ  
ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ В СУСПЕНЗИЯХ И ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ.....7
- Коноплев В. Е., Тачаев М. В.*  
АУРИРОВАНИЕ С–Н И S–Н КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА.....13
- Карташов А. В., Папков В. Н., Кузнецов В. А., Юрьев А. Н.*  
МОДИФИКАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛО-АМИННЫХ СМОЛ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ.....22
- Мамедова С. О.*  
ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ.....27
- Рябинина Е. И., Никитина Т. Н., Андреева Н. А., Зотова Е. Е., Пономарева Н. И.*  
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЯБЛОЧНОГО ЖОМА  
В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....35
- Симонова Т. Н., Федотов А. Н.*  
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭКСТРАКЦИОННЫМ  
ОТДЕЛЕНИЕМ В УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ.....39
- Суханов П. Т., Чурилина Е. В., Шаталов Г. В., Ильин А. Н.*  
ЭКСТРАКЦИОННО-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.....44

## БИОЛОГИЯ

- Агафонов В. А., Казьмина Е. С., Ганнибал Б. К., Шилова И. Н., Чернышова Т. Н.*  
К ФЛОРЕ ПРИРОДНО-КУЛЬТУРНОГО КОМПЛЕКСА «ДИВНОГОРЬЕ»  
(ВОРОНЕЖСКАЯ ОБЛАСТЬ).....48
- Байдамынина Д. Р., Тризна Е. Ю., Холявка М. Г., Логинова О. О., Сазыкина С. М., Артюхов В. Г., Каюмов А. Р.*  
ОЦЕНКА ГЕНОТОКСИЧНОСТИ И ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ПРЕПАРАТОВ  
ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА МАТРИЦЕ ХИТОЗАНА ТРИПСИНА.....53
- Венер М. В., Попов В. Н., Май Б. З., Локшин Б. В.*  
СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОЙ ИОННОЙ ПАРЫ ГУАНИДИН-АЦЕТАТ В ВОДЕ.  
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ НПВО И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ.....58
- Вислевская Е. Ю., Гапонов С. П.*

## Содержание

К ИДЕНТИФИКАЦИИ САМЦОВ БЛИЗКИХ ВИДОВ СЛЕПНЕЙ РОДА <i>HYBOMITRA</i> ( <i>H.DISTINGUENDA</i> VERR И <i>H.NITIDIFRONS</i> CONFIFORMIS SZIL.).....	63
<i>Агафонов В. А., Негробов В. В., Кузнецов Б. И., Мозолевский И. В.</i> К ОЦЕНКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ОКСКО-ДОНСКОЙ РАВНИНЫ НА ПРИМЕРЕ ТЕРРИТОРИИ МЕЖДУРЕЧЬЯ РЕК САВАЛА И ЕЛАНЬ.....	68
<i>Дубцова А. А., Высоцкая А. Г., Щербатюк Т. Г., Чурмасов А. В.</i> ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЛЬНА МАСЛИЧНОГО – МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТИВНЫЕ АСПЕКТЫ.....	74
<i>Соболева Н. А., Калаев В. Н., Нечаева М. С., Калаева Е. А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА АНАЛИЗИРУЕМЫХ БУККАЛЬНЫХ ЭПИТЕЛИОЦИТОВ НА ПРЕПАРАТЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ МИКРОЯДЕРНОГО ТЕСТА.....	80
<i>Мелькумов Г. М., Коломийцева Д. Ю.</i> ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О МИКСОМИЦЕТАХ (МУХОМУСЕТЕС) ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВЛАЖНЫХ КАМЕР.....	85
<i>Моторыкина Т. Н.</i> АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕЖДОУЗЛИЙ СТЕБЛЕЙ У НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДОВ <i>POTENTILLA L., COMARUM L. И DASIPHORA RAFIN. (ROSACEAE)</i> .....	89
<i>Никитин Е. Д., Щеглов Д. И., Никитина О. Г., Сабодина Е. П.</i> НАУЧНЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КРАСНЫХ КНИГ ПОЧВ СТЕПНЫХ И ЛЕСНЫХ РЕГИОНОВ.....	95
<b>ФАРМАЦИЯ</b>	
<i>Винокурова О. А., Сливкин А. И., Тринеева О. В.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТРАВЫ ТИМЬЯНА ПОЛЗУЧЕГО РАЗЛИЧНЫХ ФИРМ-ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ.....	101
<i>Дрёмова Н. Б., Афанасьева Н. И., Соломка С. В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОГО ВЫБОРА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ.....	105
<i>Дьякова Н. А., Сливкин А. И., Гапонов С. П., Самылина И. А.</i> ОЦЕНКА РАДИОНУКЛИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ НА ПРИМЕРЕ КОРНЕЙ ЛОПУХА ОБЫКНОВЕННОГО.....	110
<i>Моисеев Д. В.</i> АНТИГИПЕРГЛИКЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО ЦВЕТКОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ.....	116
<i>Полковникова Ю. А., Леньшин А. С., Середин П. В., Минаков Д. А.</i> ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВИНПОЦЕТИНА ИЗ СИСТЕМЫ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ.....	120
<i>Тринеева О. В., Сливкин А. И., Самылина И. А.</i> ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ПРОЕКТОВ ФАРМАКОПЕЙНЫХ СТАТЕЙ НА ПЛОДЫ И МАСЛО ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ.....	126
<i>Парфенов А. А., Колосова О. А., Фурса Н. С.</i> ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАСТОЕК ОФИЦИНАЛЬНОГО	

*Содержание*

СЫРЬЯ ВАЛЕРИАНЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ, ПУСТЫРНИКА  
ПЯТИЛОПАСТНОГО И ТРАВЫ БУРАЧНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО.....134

*Дагир Сали, Чупандина Е. Е.*

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРОДВИЖЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ  
НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА АПТЕЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ.....141

**РЕЦЕНЗИЯ**

МИКРОЯДЕРНЫЙ ТЕСТ: ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ.....150

**ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ.....151**

# Proceedings of Voronezh State University

SCIENTIFIC JOURNAL



SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. PHARMACY

First published in 2000

Published quarterly

---

---

Series: Chemistry. Biology. Pharmacy, 2016, № 3, July - September

---

---

## CHEMISTRY

- Alemasova A. S., Sarkhil M. R.*  
NEW MODIFIER IN ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION DETERMINATION  
OF CADMIUM IN SLURRIES AND HIGH MINERALIZED SOLUTIONS.....7
- Konoplev V. E., Tatchaev M. V.*  
AURATION OF C-H AND S-H ACIDS IN THE INTERPHASE CATALYSIS CONDITIONS.....13
- Kartashov A. V., Papkov V. N., Kuznetsov V. A., Yur'ev A. N.*  
ALKYLPHENOL-AMINE RESINS MODIFICATION BY OLEINIC ACID.....22
- Mamedova S.O.*  
QUESTIONS ON OPTIMIZATION OF HEAVY METALL IONS REMOVAL PROCESS  
USING MODIFIED BIOADSORBENTS.....27
- Ryabinina E. I., Nikitina T. N., Andreeva N. A., Zotova E. E., Ponomareva N. I.*  
IMPACT OF THE SURROUNDING ACIDITY ON THE APPLE PULP  
SORPTION PROPERTIES TO CERTAINHEAVY-METAL IONS.....35
- Simonova T. N., Fedotov A. N.*  
COMPARATIVE ESTIMATION OF GERMANIUM SPECTROPHOTOMETRIC  
DETERMINATION TECHNIQUES WITH PRELIMINARY EXTRACTION SEPARATION  
IN COALS AND THE PRODUCTS OF THEIR PROCESSING.....39
- Sukhanov P. T., Churilina E. V., Shatalov G. V., Il'yin A. N.*  
EXTRACTION-AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PHENOLS IN AQUEOUS MEDIA.....44

## BIOLOGY

- Agafonov V.A., Kazmina E.S., Shilova I.N., Gannibal B.K., Chernyshova T.N.*  
TO THE FLORA OF NATURAL AND CULTURAL COMPLEX "DIVNOGORYE" (VORONEZH REGION)...48
- Baydamshina D. R., Trizna E. Y., Holyavka M. G., Loginova O. O., Sazykina S. M., Artyukhov V. G., Kayumov A. R.*  
ASSESSMENT OF THE GENOTOXICITY AND CYTOTOXICITY FOR PREPARATIONS  
OF THE TRYPSIN IMMOBILIZED ON CHITOZAN MATRIX.....53
- Vener M. V., Popov V. N., Mai B. D., Lokshin B. V.*  
SPECTRAL FEATURES OF AQUEOUS SOLUTION OF GUANIDINIUM ACETATE.  
THE COMBINED ATR-IR AND DENSITY FYNCTIONAL THEORY STUDY.....58
- E.Y. Vislevskaya, S.P. Gaponov*  
IDENTIFICATION OF MALES OF CLOSELY RELATED SPECIES OF GENUS *HYBOMITRA*

## Contents

( <i>H. DISTINGUENDA</i> VERR И <i>H. NITIDIFRONS</i> CONFIFORMIS SZIL.).....	63
<i>Agafonov V. A., Negrobov V. V., Kuznetsov B. I., Mozolevsky I. V.</i> TO ASSESS VEGETATION OKA-DON PLAIN ON AN EXAMPLE OF TERRITORY BETWEEN THE RIVERS SAVA AND ELAN.....	68
<i>Dubtsova A. A., Vysotsky A. G., Shcherbatyuk T. G., Churmasov A. V.</i> THE EFFECT OF OZONATION ON THE LIFE OF THE FLAX OIL – MORPHOMETRIC, BIOCHEMICAL AND PRODUCTIVE ASPECTS.....	74
<i>Soboleva O. N., Kalaev V. N., Nechaeva M. S., Kalaeva E. A.</i> EVALUATION OF MINIMUM NUMBER OF ANALYZED BUCCAL EPITHELIAL CELLS ON THE SAMPLE DURING MICRONUCLEUS TEST.....	80
<i>Mel'kumov G. M., Kolomiytseva D. Yu.</i> THE FIRST DATA ON MYXOMYCETES OF VORONEZH REGION, OBTAINED BY THE METHOD OF WET CAMERES.....	85
<i>Motorykina T. N.</i> THE ANATOMICAL OF THE STEM INTERNODES SOME SPECIES OF THE <i>GENERA</i> <i>POTENTILLA</i> L., <i>COMARUM</i> L. И <i>DASIPHORA</i> <i>RAFIN.</i> (ROSACEAE).....	89
<i>Nikitin E. D., Shcheglov D. I., Nikitina O. G., Sabodina E. P.</i> SCIENTIFIC AND ORGANIZATIONAL-METHODICAL ASPECTS RED BOOK OF SOIL STEPPE AND FOREST REGIONS.....	95

## PHARMACY

<i>Vinokurova O. A., Slivkin A. I., Trineeva O. V.</i> THE ELEMENT COMPOSITION GRASS CREEPING THYME DIFFERENT MANUFACTURERS.....	101
<i>Dremova N. B., Afanaseva N. I., Solomka S. V.</i> RESEARCH OF FACTORS CONSUMER CHOICE OF MEDICINES.....	105
<i>Dyakova N. A., Slivkin A. Y., Gaponov S. P., Samylina I. A.</i> ASSESSMENT OF RADIO NUCLIDE POLLUTION OF MEDICINAL VEGETABLE RAW MATERIALS OF THE VORONEZH REGION ON THE EXAMPLE OF ROOTS OF <i>ARCTIUM</i> <i>LAPPA</i> .....	110
<i>Moiseev D. V.</i> DEPENDENCE OF ANTIHYPERGLYCEMIC ACTIVITY OF <i>INULA</i> <i>HELENIUM</i> FLOS FROM DIFFERENT CONDITIONS OF STORAGE.....	116
<i>Polkovnikova Yu. A., Lenshin A. S., Seredin P. V., Minakov D. A.</i> STUDY OF THE PROCESS OF SORPTION AND RELEASE OF VINPOCETINE FROM TARGET DRUG DELIVERY SYSTEMS BASED ON POROUS SILICON NANOPARTICLES.....	120
<i>Trineeva O. V., Slivkin A. I., Samylina I. A.</i> RESEARCH ON THE DEVELOPMENT OF PROJECTS PHARMACOPOEIA ARTICLES ON FETAL AND OIL SEA BUCKTHORN.....	126
<i>Parfenov A. A., Kolosova O. A., Fursa N. S.</i> GC/MS DETERMINATION OF COMPONENT COMPOSITION OF INDIVIDUAL GROUPS OF NATURAL COMPOUNDS AND PHARMACOLOGICAL STUDY OF OFFICIAL TINCTURES <i>VALERIANA</i> OFFICIALIS L.S.L., <i>LEONURUS</i> <i>QUINQUELOBATUS</i> GILIB. AND TINCTURE OF HERB <i>BORAGO</i> OFFICIALIS L.....	134

*Contents*

*Sali Dagir, Chupandina E. E.*

RESEARCH METHODS PROMOTION OF DRUGS AT DIFFERENT STAGES OF LIFE  
CYCLE OF PHARMACEUTICAL ORGANIZATIONS.....141

**REVIEW**

MICRONUCLEUS TEST: PAST, PRESENT AND FUTURE.....150

**SUBMISSION GUIDELINES FOR AUTHORS.....151**

## НОВЫЙ МОДИФИКАТОР ПРИ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАДМИЯ В СУСПЕНЗИЯХ И ВЫСОКОСОЛЕВЫХ РАСТВОРАХ

А. С. Алемасова, М. Р. Сархил

*ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»*

Поступила в редакцию 16.05.2016 г.

**Аннотация.** Предложен композитный химический модификатор на основе суспензии палладийсодержащего высокопористого диоксида кремния в растворе PdCl<sub>2</sub> и показаны его улучшенные аналитические возможности при устранении влияния депрессирующих матриц в сравнении с палладий-магниевым и магниев-фосфатным модификаторами. Новый модификатор использован для улучшения метрологических характеристик ЭТААС методики определения содержания кадмия в крупах с использованием техники карбонизации и дозирования суспензий.

**Ключевые слова:** атомно-абсорбционная спектрометрия, модификатор палладийсодержащий силикагель, кадмий, суспензии карбонизатов

**Abstract.** The composite chemical modifier based on palladium-containing high porous silicon dioxide in palladium chloride solution was proposed and its improved analytical capabilities while eliminating the influence of the depressing matrix in comparison with palladium-magnesium and magnesium-phosphate modifiers were shown. A new modifier have been used for improving of the performances of ETAAS method of cadmium determination in cereals using carbonization and slurry-sampling techniques.

**Keywords:** atomic absorption spectrometry, palladium-containing silicagel, cadmium, carbonizates slurries.

Электротермический атомно-абсорбционный спектрометрический (ЭТААС) анализ твердых проб является одним из перспективных направлений развития атомно-абсорбционного метода. Дозирование суспензий проб в графитовую печь значительно сокращает время анализа, уменьшает расход реактивов, улучшает метрологические характеристики [1]. Погрешности, обусловленные появлением побочных, невоспроизводимых процессов на всех этапах нагрева печи, устраняют введением химических модификаторов и оптимизацией температурно-временной программы. Установлено, что при анализе суспензий эффективность традиционных модификаторов (соли Pd(II), Ni(II), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, перманентные модификаторы) снижается по сравнению с анализом растворов проб [1]. Более эффективными модификаторами суспензий являются металлсодержащие сорбенты, в частности, Pd-, Ni-содержащие

активированные угли [2, 3]. Возможно, одной из причин их эффективности является установленный факт низкотемпературного взаимодействия пространственно разделенных определяемых элементов в отдельных твердых частицах суспензии пробы с модификатором [4-6].

При выборе основы (носителя) модификатора следует учитывать ее собственное неселективное поглощение. Наиболее распространены носители (сорбенты) на основе активированного угля, силикагеля, оксида алюминия. Исследования собственного неселективного поглощения этих сорбентов в области 214-330 нм свидетельствуют, что перспективными являются модификаторы на основе силикагеля [7]. Силикагель обладает высокой сорбционной способностью, имеет собственное незначительное поглощение и высокую степень дисперсности, что позволяет готовить стабильные суспензии. Металл-модификатор может легко адсорбироваться на силикагеле, а также частично переходить в раствор при установлении сорбци-

онно-десорбционного равновесия. Это способствует модификации атомизационных процессов аналита, находящегося как в виде взвешенных, так и в виде растворенных соединений. Ранее подобные модификаторы на основе растительного сырья, содержащего  $\text{SiO}_2$  (рисовая лузга), и соли никеля(II) были использованы в работе [8]. Для приготовления модификатора карбонизат рисовой лузги пропитывали солью никеля, затем сорбент высушивали, готовили его водную суспензию, которую вносили в графитовую печь.

Целью данной работы явилось исследование эффективности нового модификатора – суспензии палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия(II) – при ЭТААС определении легколетучего кадмия в суспензиях карбонизатов пищевых продуктов и высокосолевых растворах.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Аналитические измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Сатурн-3 (ОКБА, Северодонецк, Украина) с дейтериевым корректором фона и электротермическим атомизатором серии Графит. Использовали графитовые трубки и платформы с пиропокрытием МПГ-6, лампу с полым катодом ЛСП-1. Измерение интегральной абсорбционности кадмия проводили при ширине щели монохроматора 0,1 нм на резонансной длине волны 228,8 нм.

Аликвоты анализируемых растворов дозировали с использованием ручного дозатора Р200 на платформу с пиролитическим покрытием. Точность дозирования составляла  $\pm 0.2\%$ .

Все реактивы, применяемые в работе, соответствовали классу чистоты «хч» и выше. Для приготовления стандартного раствора кадмия(II) и рабочего раствора палладия(II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов (ФХИ НАН Украины, Одесса).

Модификатор палладийсодержащий силикагель готовили непосредственно в растворах проб сорбцией  $\text{Pd(II)}$  на силикагеле путем механического встряхивания навески высокопористого силикагеля (ксерогель) фармацевтического препарата Атоксил (производитель ООО «Орисил-фарм», Украина, Львов) в растворе хлорида палладия(II) (фоновый раствор – 2 М  $\text{HCl}$ ) при  $\text{pH} = 3$ . Палладий-магнийсодержащий модификатор (смесь  $\text{Pd(NO}_3)_2$  и  $\text{Mg(NO}_3)_2$ ) готовили по [9]. Магний-фосфатный модификатор готовили по [10] смешиванием равных объемов 0.01 М  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  и  $\text{Mg(NO}_3)_2$ . Далее к смеси по каплям

добавляли 1 М раствор  $\text{HNO}_3$  до растворения образовавшегося осадка.

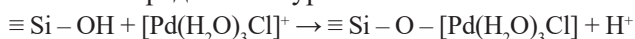
Методика работы была следующая. В градуированную пробирку вместимостью 10 мл вносили аликвоту стандартного раствора  $\text{Cd(II)}$ , аликвоту 0.5 мл солянокислого (фон) раствора  $\text{PdCl}_2$  с концентрацией 0.1 мг/мл, добавляли навеску 25 мг Атоксила, разбавляли до 10 мл и интенсивно встряхивали в течение 1-2 мин. Аликвоту полученной суспензии 20 мкл дозатором сразу же наносили на платформу внутри графитовой печи и проводили нагрев печи по трехстадийной программе: сушка – 110°C в течении 25 с; пиролиз в течении 25 с при плавном подъеме температуры до максимально допустимой на этой стадии; атомизация – 2000°C в течении 5 с при отключенном потоке аргона во внутренней полости графитовой печи.

Карбонизацию круп проводили при максимальной температуре 400°C по методике [11]. При этом контролировали коэффициент концентрации. Навески массой 10 г исследуемых образцов, взвешенные с точностью до четвертого знака, помещали в фарфоровые тигли, предварительно прокаленные в муфельной печи до 800°C до постоянной массы, осторожно обугливали на электроплитке до прекращения выделения дыма, помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до 250°C. Постепенно повышали температуру до 400°C. Затем тигли с пробами охлаждали и повторно взвешивали. Полученные карбонизаты тщательно измельчали в ступке и определяли в них содержания кадмия ЭТААС методом с использованием модификатора палладийсодержащего силикагеля и техники дозирования суспензий. Для этого в градуированные пробирки вместимостью 10 мл вносили 50 мг полученных карбонизатов круп, навески Атоксила массой 25 мг и аликвоты 0.5 мл раствора  $\text{PdCl}_2$  с концентрацией 0,1 мг/мл, разбавляли дистиллированной водой до объема 10 мл, тщательно перемешивали. При повторных измерениях снова проводили гомогенизацию суспензии механическим встряхиванием. Через все стадии анализа проводили холостой опыт. Содержание кадмия в исследуемых образцах определяли по методу стандартных добавок. Полученные суспензии анализировали ЭТААС методом в оптимальных условиях (графитовая платформа, сушка 110°C (25 с), пиролиз 1200°C (25 с), атомизация 2000°C (5 с), режим «газ-стоп», регистрация интегральной абсорбционности).



## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пламенным атомно-абсорбционным методом было исследовано межфазное распределение палладия(II) в суспензии модификатора при pH = 3 и установлено, что 65% палладия(II) находится в адсорбированном состоянии и 35% в растворе. Учитывая состояние ионов Pd(II) в солянокислых растворах [12], возможный механизм сорбции может быть представлен уравнением:



Возможно также межфазное (палладийсодержащий силикагель – раствор) распределение ионов Cd(II) в данной системе; сорбция аналита и палладия на силикагеле и большая поверхность последнего будут способствовать увеличению площади соприкосновения аналита и модификатора.

Седиментационную устойчивость суспензий определяли методом непрерывного взвешивания седиментационного осадка на торсионных весах. Устойчивость суспензии палладийсодержащего силикагеля несколько снижается по сравнению с суспензией чистого силикагеля вследствие увеличения гидрофильности его частиц. Однако седиментация суспензии даже в течение 30 мин не приводит к необратимой коагуляции ее частиц, т.к. повторное перемешивание дает исходное значение абсорбционности даже в отсутствие стабилизатора, что позволяет отнести суспензию модификатора к типу агрегативно устойчивой. Регулярное перемешивание суспензии непосредственно перед измерением обеспечивает сходимость результатов на уровне  $S_r = 0.05-0.09$ .

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование пиролизационных зависимостей при ЭТААС определении кадмия в присутствии палладийсодержащего силикагеля. Экспериментальное определение максимально допустимой температуры пиролиза проводили путем известной процедуры построения кривых пиролиза (рис. 1). Видно, что при испарении с платформы предложенный модификатор позволяет увеличить максимально допустимую температуру пиролиза до 1200°C, в то время как без модификатора она составляет 300°C.

Для теоретического прогнозирования механизма действия нового модификатора было проведено термодинамическое моделирование его термостабилизирующей эффективности в диапазоне температур 100-1900°C с использованием программы HSC Chemistry 5.1, имеющей собственный банк термодинамических свойств инди-

видуальных веществ. Метод термодинамического моделирования предусматривает нахождение равновесного состава сложных многокомпонентных гетерогенных систем в экстремуме термодинамического потенциала. Использовали методику расчета, сходную с описанной методикой для металлсодержащих модификаторов на основе активированного угля [2].

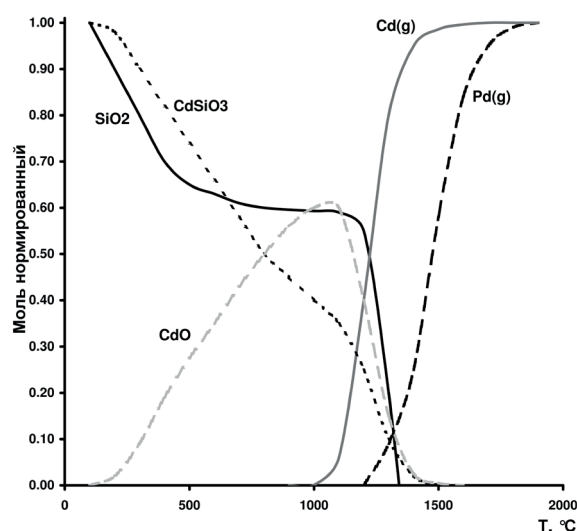


Рис. 1. Расчетные зависимости изменения состава (в нормированных молях) от температуры для системы Cd + Pd/SiO<sub>2</sub> (индекс g означает газовая фаза)

При моделировании была принята гипотеза [2] о равномерном распределении определяемого элемента в химическом модификаторе, поэтому прием разбиения «толстого» слоя пробы на зоны (верх и низ, контактирующий с углеродом), вводимого для случаев с обычными химическими модификаторами, не использовали. Исходный заданный состав системы был следующий (моль):  $3.6 \cdot 10^{-5}(\text{Ar}) + 2.3 \cdot 10^{-6}(\text{O}) + 8.3 \cdot 10^{-7}(\text{SiO}_2) + 9.4 \cdot 10^{-10}(\text{Pd}) + 1.8 \cdot 10^{-13}(\text{Cd}) + 1 \cdot 10^{-12}(\text{N})$ . Расчетные зависимости изменения состава (в нормируемых молях) для трех компонентов системы в температурном диапазоне 100-1900°C представлены на рис. 2.

Видно, что преобладающими веществами в конденсированной фазе являются CdSiO<sub>3</sub>, CdO, Pd, SiO<sub>2</sub>. Термостабилизация кадмия на стадии пиролиза происходит, вероятно, вначале вследствие образования силиката кадмия, разлагающегося при повышении температуры до оксида. Оксид восстанавливается с участием углерода стенки печи до элементарного кадмия, входящего в состав разбавленного конденсированного рас-

твор на основе палладия, термически устойчивого до 1000°C. Начиная с этой температуры, в газовой фазе появляются атомные пары кадмия. Если учесть, что температура платформы отстает от температуры стенки печи на 300-400 К, то расчетная и экспериментальная максимально допустимые температуры стадии пиролиза весьма удовлетворительно совпадают. Предложенный модификатор превосходит по термостабилизирующей способности известные ранее модификаторы:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  или  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (700°C);  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (900°C);  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$  (700°C), и соизмерим с одним из самых эффективных палладий-магниевого модификаторов  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (900°C) [9].

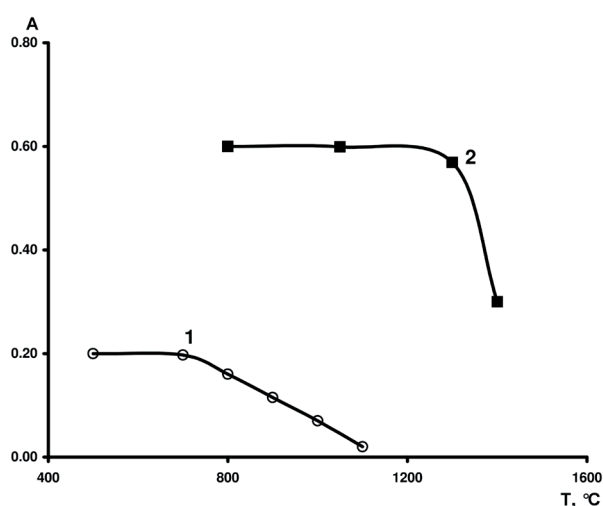


Рис. 2. Зависимость аналитического сигнала кадмия от температуры на стадии пиролиза: 1 – в отсутствие химического модификатора; 2 – в присутствии суспензии Pd/SiO<sub>2</sub> (концентрация суспензии 2.5 мг/мл)

Была исследована эффективность предложенного модификатора при устранении депрессирующего влияния модельной матрицы хлорида натрия, которую оценивали по величине характеристической массы кадмия. Полученные данные представлены в табл. 1.

Предложенный модификатор позволяет практически полностью устранить влияние матрицы 0.5 М NaCl и снизить значение характеристической массы палладия по сравнению с безматричным раствором в 50 раз до величины 0.50 пг, практически не отличающейся от теоретически возможного значения.

Толерантность палладий-магниевого модификатора к хлоридной матрице составляет 0.5 г/л [9]. Из данных табл. 1 следует, что толерантность палладийсодержащего силикагеля выше и составляет 3 г/л. При этом отмеченный эффект достигается при значительно меньшей (на порядок) концентрации палладия.

Известно, что сульфатная матрица вызывает особые трудности при использовании модификаторов на основе палладия(II), что связано с отравлением модификатора в результате его перехода в сульфид уже при 860°C [4]. Исследование метрологических параметров (характеристическая масса  $m_{\text{хар}}$ , величина собственного неселективного поглощения  $A_{\text{хол}}$ , максимальная допустимая температура пиролиза  $T_{\text{макс}}$ , сходимость результатов измерения  $S_r$ ) Pd-содержащего силикагеля в депрессирующей матрице (250 мкг  $\text{SO}_4^{2-}$ -иона) свидетельствует, что по эффективности предложенный модификатор не уступает «фирменным» модификаторам по всем исследованным параметрам (табл. 2).

Палладий-содержащий силикагель был использован для устранения матричных помех и улучшения метрологических характеристик ЭТААС методики определения содержания кадмия в гречневой, манной крупах и овсяных хлопьях с использованием техники карбонизации и дозирования в печь суспензии карбонизата.

Проверку правильности результатов проводили их сравнением с результатами инверсионного вольтамперометрического метода после сухого озоления проб по ГОСТ Р 51301–99 (табл. 3).

Сравнение средних результатов I и III методов по F- и t-критериям подтверждает правильность результатов. Параллельно суспензии карбонизатов круп были проанализирована ЭТААС методом

Таблица 1

Характеристическая масса кадмия ( $m_{\text{хар}}$ )

Вносимый в графитовую печь раствор	$m_{\text{хар}}$ , пг
Безматричный раствор Cd(II)	0.49*
Раствор Cd(II) в присутствии палладийсодержащего силикагеля Pd/SiO <sub>2</sub>	0.40
Раствор Cd(II) в присутствии матрицы 0.05 М NaCl	2.5
Раствор Cd(II) в присутствии матрицы 0.05 М NaCl в присутствии модификатора Pd/SiO <sub>2</sub>	0.50

\*теоретически рассчитанная Львовым Б.В. характеристическая масса  $m_{\text{хар}}$  для кадмия составляет 0.46 пг [13]

Таблица 2

Сравнительная эффективность химических модификаторов при ЭТААС определении Cd в растворе  $Na_2SO_4$ :  
 $m(Cd^{2+}) = 20 \text{ нг}$ ;  $m(SO_4^{2-}\text{-иона}) = 250 \text{ мкг}$

Модификатор	Параметр			
	$m_{\text{хар}}$ , пг	$A_{\text{хол}}$	$T_{\text{макс}}$ , °C	$S_r$
Суспензия Pd/SiO <sub>2</sub>	0.61	0.050	900	0.10
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.60	0.094	900	0.10
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> /Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.58	0.053	900	0.08

Таблица 3

Определение содержания кадмия в крупах ( $n=3$ ;  $P=0.95$ ) ПДК (мг/кг): 0.1 (манная крупа, овсяные хлопья); 0.04 (гречневая крупа) [14]

Объект анализа	МЕТОД АНАЛИЗА					
	I		II		III	
	$\bar{m} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$	$\bar{m} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$	$\bar{m} \pm \sigma$ , мг/кг	$S_r$
Гречневая крупа «Хуторок»	0.048 ± 0.010	0.08	0.050 ± 0.020	0.16	0.043 ± 0,016	0.15
Манная крупа «Хуторок»	0.0085 ± 0.0025	0.12	0.0080 ± 0.0040	0.20	ниже предела обнаружения	–
Овсяные хлопья «Кашевар»	0.011 ± 0.003	0.10	0.012 ± 0.005	0.18	0.013 ± 0.008	0.27

I – ЭТААС метод с химическим модификатором (суспензия палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия) с использованием техники дозирования суспензий и предварительной карбонизацией проб;

II – ЭТААС метод с химическим модификатором (палладий-магниевый модификатор Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) с использованием техники дозирования суспензий и предварительной карбонизацией проб;

III – инверсионно-вольтамперметрический метод после сухого озоления проб по ГОСТ Р 51301–99

с использованием палладий-магниевого модификатора, эффективного при анализе растворов (метод II). Видно, что сходимость результатов с палладий-магниевым модификатором хуже, чем при использовании предложенного модификатора, что, вероятно, связано с неоднородным распределением аналита как в частичках карбонизата, так и на поверхности платформы. Достигнутая лучшая сходимость с палладийсодержащим силикагелем позволяет проследить ранние тенденции накопления токсиканта в крупах, выращенных в регионах с повышенной техногенной нагрузкой.

Предел обнаружения разработанной методики по 3σ-критерию составляет 0.002 мг/кг; время анализа – 3.5-4 часа; расход палладия на одно измерение – 0.1 мкг. Величина  $S_r$  не превышает 0.1.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, предложен новый модификатор при ЭТААС определении следов кадмия – суспензия палладийсодержащего силикагеля в растворе хлорида палладия(II). Новый модификатор не уступает, а по ряду характеристик превосходит традиционные и рекомендуемые производителями атомно-абсорбционных приборов модификаторы Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в хлоридных и сульфатных матрицах. При этом расход палладия на одно измерение снижен на порядок. Модификатор имеет собственное низкое неселективное поглощение и

обеспечивает в 1.7-2 раза лучшую сходимость результатов при ЭТААС определении содержания кадмия в крупах с использованием их предварительной карбонизации и техники дозирования суспензий.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cal-Prieto M.J. Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry / M.J. Cal-Prieto [et al.] // Talanta. — 2002. — V. 56, №1. — P. 1-51.
2. Бурьлин М.Ю. Термодинамическое моделирование термостабилизирующей активности металлсодержащих модификаторов на основе активированного угля в методе электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / М.Ю. Бурьлин [и др.] // Журн. прикл. спектр. — 2006. — Т. 73, № 5. — С.676-682.
3. Бурьлин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора / М.Ю. Бурьлин, З.А. Темердашев, С.Ю. Бурьлин // Журн. аналит. химии. — 2006. — Т.61, №1. — С. 42-49.
4. Волынский А.Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б. Волынский // Журн. анал. химии. — 2004. — Т. 59, №6. — С. 566-586.

5. L'vov B.V. Mechanism of action of a palladium modifier / B.V. L'vov // Spectrochimica Acta. Part B. — 2000. — V. 55, №11. — P. 1659-1668.

6. Chen G.R. Low-temperature migration of lead, thallium and selenium onto a palladium modifier during the analysis of the solutions and slurry by electrothermal atomic absorption spectrometry / G.R. Chen, K.W. Jackson // Spectrochimica Acta. Part B. — 1996. — V. 51, №12. — P. 1505-1515.

7. Алемасова А.С. Использование ультразвука в комбинированных и гибридных атомно-абсорбционных и сонолюминесцентных методах анализа высокосолевых растворов / А.С. Алемасова, Е.А. Белова, А.Н. Бакланов. — Харьков: Изд-во НТМТ, 2015. — 144 с.

8. Бурылин М.Ю. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в растительных материалах с использованием техники карбонизации образцов / М.Ю. Бурылин, З.А. Темердашев, Е.В. Малинин // Изв. высш. учебных заведений. Пищевая технология. Краснодар. — 2000. — №2-3. — С. 73-75.

9. Welz B. Palladium nitrate – magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for

the determination of 21 elements / B. Welz, G. Shhlemmer, J.R. Mudakavi // J. of Anal. Atom. Spectrom. — 1992. — V. 7. — P. 1257-1271.

10. Вольнский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Б. Вольнский // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т. 58, № 10. — С. 1015-1032.

11. Темердашев З.А. Атомно-абсорбционное определение легколетучих и гидридообразующих элементов / З.А. Темердашев, М.Ю. Бурылин. — Краснодар: Типография «Арт-Офис», 2007. — 217 с.

12. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорн. статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. — М.: Едиториал УРСС, 2003. — 592 с.

13. Львов Б.В. Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой / Б.В. Львов [и др.] // Журн. аналит. химии. — 1989. — Т. 4, № 2. — С. 802-809.

14. Проблемы аналитической химии. Т. VIII. Методы анализа пищевых продуктов / Отв. ред. Ю.А. Клячко, С.М. Беленький. — М.: Наука, 1988. — 270 с.

*Донецкий национальный университет*

*Алемасова А. С., д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии*

*E-mail: alemasovaa@gmail.com*

*Тел.: +380939835615*

*Donetsk State University*

*Alemasova A. S., PhD, D.Sci., professor, Head of Analytical Chemistry Dept.*

*E-mail: alemasovaa@gmail.com*

*Ph.:+380939835615*

*Сархил М. Р., аспирантка кафедры аналитической химии*

*E-mail: mariya.gigulina@gmail.com*

*Sarkhil M. R., post-graduate student, Dept. of Analytical Chemistry*

*E-mail: mariya.gigulina@gmail.com*

## АУРИРОВАНИЕ С–Н И S–Н КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

В. Е. Коноплев, М. В. Тачаев

ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет - МСХА имени К. А. Тимирязева»

Поступила в редакцию 16 мая 2016 года

**Аннотация.** В настоящей работе изучены синтетические возможности аурирования органических соединениях различных классов, представляющих собой С–Н и S–Н кислоты с  $pK_a$  в интервале от 6 до 25, трифенилфосфинзолотохлоридом в условиях межфазного катализа. Предложенный метод весьма ценен, поскольку значительно упрощает синтез золотоорганических соединений и делает их тем самым более доступными.

**Ключевые слова:** катализатор, комплекс золота, аурирование, металлоорганические соединения.

**Abstract.** In this paper, we examine the synthetic capabilities of auration of different organic compounds representing the C–H and S–H acids with a  $pK_a$  in the range from 6 to 25, by triphenylphosphinegold(I) chloride in conditions of interphase catalysis. The proposed method is highly valuable since it greatly simplifies the synthesis organogold compounds and thus makes them more affordable.

**Keywords:** catalyst, a complex of gold, auration, organometallic compounds.

В настоящее время известны три метода синтеза золотоорганических соединений: взаимодействие фосфиновых комплексов солей золота (I) с литий-, натрий- и магнийорганическими соединениями, замещение ртути в ртутьорганических соединениях на золото и аурирование органических соединений солями золотосодержащего оксония  $(Ph_3PAu)_3O^+BF_4^-$ , в том числе *in situ* [1-3].

Используя органические производные активных металлов, нельзя получить золотоорганических соединений, содержащих функциональные группы. Этого недостатка лишен метод, основанный на применении ртутьорганических соединений. Наиболее удобен синтез золотоорганических соединений прямым аурированием, который позволяет избежать работы с токсичными соединениями ртути. Однако при этом необходимым является синтез соли оксония, основанный на реакции трифенилфосфинзолотохлорида с оксидом серебра.

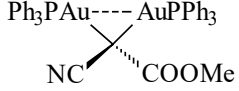
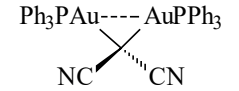
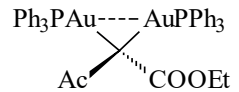
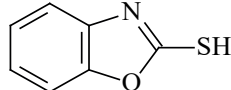
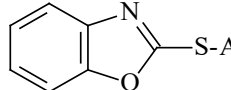
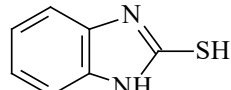
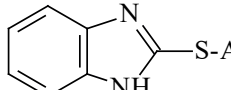
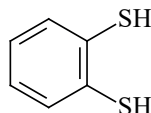
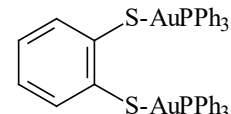
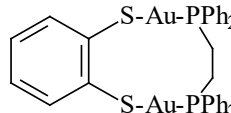
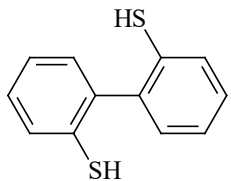
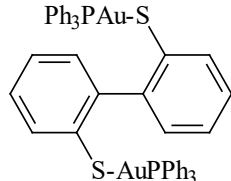
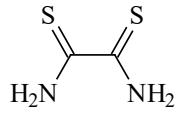
Ряд органических соединений, например циклопентадиен и его производные, можно ауриро-

вать, минуя стадию получения соли оксония [4,5]. В качестве аурирующего агента при этом используется трифенилфосфинзолотохлорид в присутствии катализатора межфазного переноса – триэтилбензиламмонийхлорида (ТЕВАС). Несмотря на то, что данный метод ранее использовался для небольшого набора субстратов, он весьма ценен, поскольку значительно упрощает синтез золотоорганических соединений и делает их тем самым более доступными. Поэтому цель данной работы заключалась в изучении синтетических возможностей аурирования трифенилфосфинзолотохлоридом в присутствии катализатора межфазного переноса на органических соединениях различных классов.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в условиях межфазного катализа проводилось аурирование органических соединений  $pK_a$  в интервале от 10 до 15. Мы исследовали возможности данного способа на других субстратах и нашли, что С–Н и S–Н кислоты с  $pK_a$  в интервале 6-25 (см. табл.) также гладко аурируются в этих условиях.

Синтез золотосодержащих комплексов  $RAuL$  и  $RSAuL$

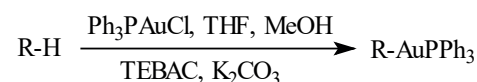
№	Субстрат	$pK_a$	Время реакции, мин	Выход, %	Продукт
1	$[Ph_3P-CH_3]^+Cl^-$	14.5 [6]	30	89	$[Ph_3P-CH_2-AuPPh_3]^+Cl^-$ (1a)
2	NC-CH <sub>2</sub> -COOEt	9.2 [7]	60	91	 (2a)
3	NC-CH <sub>2</sub> -CN	11.2 [7]	20	91	 (3a)
4	Ac-CH <sub>2</sub> -COOEt	10.7 [7]	15	92	 (4a)
5	Ph-SH	7.7 [7]	10	92	Ph-S-AuPPh <sub>3</sub> (5a)
6		6-7 [7]	10	93	 (6a)
7		6-7 [7]	10	92	 (7a)
8		7-8 [7]	10	91	 (8a)
			40	92	 (8b)
9		7-8 [7]	10	95	 (9a)
10		11 [8]	30	95	$(Ph_3PAu)_2S$ (10a)
11	HC≡CH	25 [7]	15	92	HC≡C-AuPPh <sub>3</sub> (11a)
			15	96	Ph <sub>3</sub> PAu-C≡C-AuPPh <sub>3</sub> (11b)

Предположительно, реакция аурирования органических соединений протекает через стадию образования соответствующего аниона:



Основность иона  $CO_3^{2-}$  ( $pK_b$  3.75) [9] невысока, и равновесие (2) сильно смещено влево, однако ввиду необратимого образования золотоорганического соединения, карбонат-анион все же оказывается достаточно эффективным основанием.

Реакция аурирования в общем виде:



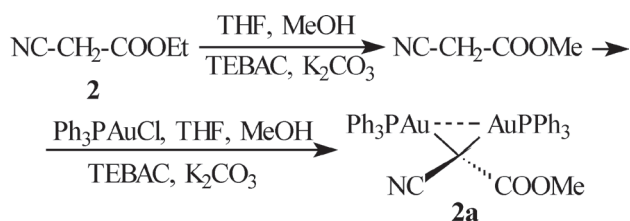
В качестве соединений с  $pK_a$  9–15 были взяты хлорид метилтрифенилфосфония (**1**), циануксусный эфир (**2**) и его аналоги малондинитрил (**3**) и этиловый эфир ацетоуксусной кислоты (**4**).

Металлирование **1** в данных условиях привело к образованию аурированной фосфониевой соли (**1a**). Подобные аурированные фосфониевые соли были получены ранее при взаимодействии илидов фосфора с  $Ph_3PAuCl$  (**12**) [10].

В случае **2** реакция протекала иначе. В нашем методе в качестве растворителя использовалась смесь ТГФ-метанол в соотношении 2:1. В этих условиях происходила переэтерификация **2**, а аурирование протекало в течение 1 ч. Эфир брался в двукратном избытке по отношению к **12**, но несмотря на это реакция привела к диаурированному продукту (**2a**).

Для того чтобы избежать переэтерификации и получить аурированный этиловый эфир циануксусной кислоты, метиловый спирт был заменен на этиловый, но за то же время проведения реакции **12** остался непрореагировавшим.

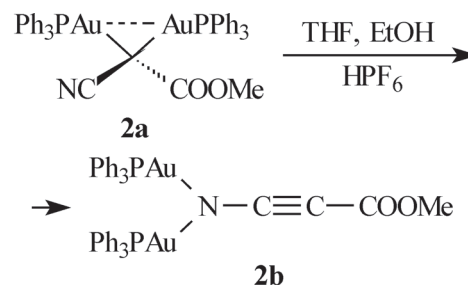
При попытке провести переэтерификацию **2a** в присутствии ТЕВАС и поташа в этаноле и тетрагидрафуране в течение того же самого периода времени исходный диаурированный продукт **2a** был выделен в неизменном виде. Это позволило предположить, что в условиях межфазного катализа сначала быстро происходит переэтерификация, а затем аурирование получающегося метилового эфира.



Строение продукта реакции металлирования было установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа [11].

Так как переэтерификация **2a** не идет в щелочной среде, мы попробовали провести эту реакцию в присутствии гексафторфосфорной кислоты. В результате был выделен продукт (**2b**) с тем же элементарным составом, что и исходное соединение, но с иной температурой плавления, ИК- и ПМР-спектрами. В ИК-спектре наблюдалась слабая полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи  $C\equiv C$  ( $\nu = 2275 \text{ см}^{-1}$ ) а характеристическая частота колебания карбонильной группы увели-

чилась с  $1665$  до  $1750 \text{ см}^{-1}$ . В ПМР-спектре сигнал протонов метильной группы сместился в более слабую область (с 3.73 до 3.96 м.д.). Мы предполагаем, что в кислой среде произошла металло-тропная перегруппировка, и в процессе реакции образовался изомер исходного вещества:



Реакция **3** с **12** при соотношении исходных реагентов как 2:1, так и 1:1 приводит к получению дизамещенного продукта **3a**. Методика аурирования **3** с помощью золотосодержащей соли оксония, описанная в литературе, также приводит только к дизамещенному продукту [12].

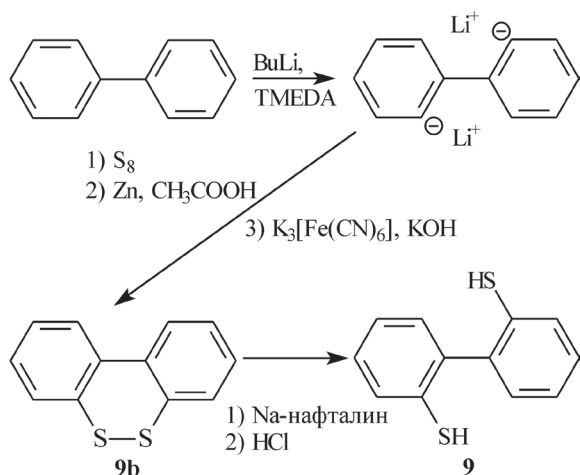
Аурирование **4** проводили с использованием метанола в течение 15 минут. Переэтерификация при этом не наблюдалась. Данный факт можно объяснить тем, что переэтерификация предшествует аурированию, но электроноакцепторность цианогруппы выше, чем ацильной, поэтому переэтерификация **4** идет медленно или не идет совсем. Строение диаурированного продукта **4a** подтверждено ПМР и ИК-спектрами, а также элементарным анализом. Вероятно, что и в данном случае образование биядерного золотоорганического соединения вызвано наличием связи золото-золото в структурном фрагменте  $Au_2C$ .

В качестве соединений с  $pK_a$  от 6 до 8 нами выбраны S–H кислоты с одной и двумя тиольными группами.

Тиофенол (**5**), бензоксазолтиол-2 (**6**), и бензи-мидазолтиол-2 (**7**) аурируются в течение 10 мин с высокими выходами, приводя к образованию продуктов **5a**, **6a** и **7a** соответственно. В исходном соединении **7** имеющийся кислый протон при атоме азота ( $pK_a$  5.5) в процессе реакции не затрагивается [в ИК-спектре присутствует полоса поглощения с характеристической частотой  $\nu_{NH} = 3450 \text{ см}^{-1}$  (в растворе  $CH_2Cl_2$ )], что можно объяснить большим сродством золота к сере по сравнению с азотом.

Мы изучили также аурирование бифункциональных соединений - дитиолов. Для этого нами

были синтезированы 1,2-димеркаптобензол (**8**) и 2,2'-димеркаптобифенил (**9**). Первый из них был получен по известной методике [13]. Методика получения второго дитиола была разработана нами:



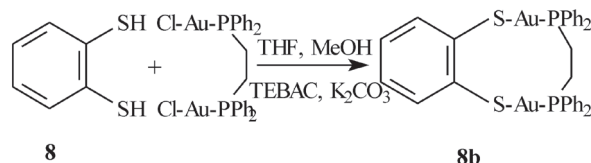
До сих пор существовало два метода получения 2,2'-димеркаптобиарилов. В одном из них – шестистадийном с общим выходом продукта 30% – исходили из *o*-аминобензолсульфонокислоты [14]. В другом методе – трехстадийном с общим выходом 26% – в качестве исходного соединения был взят 2,2'-дигидроксибиарил [15] (конкретной методики для 2,2'-димеркаптобифенила не описано).

В разработанном нами методе синтеза **9** суммарный выход продукта составляет 40%. Таким образом, мы сократили количество стадий и увеличили выход продукта, используя в качестве исходного соединения более дешевый реагент – бифенил. Взаимодействие серы с 2,2'-дилитийбифенилом приводит к сложной смеси серосодержащих соединений. Выделить из этой смеси дитиол **9** сложно. Поэтому мы окислили **9** до дисульфида **9b**, что дало возможность получить это соединение в индивидуальном состоянии.

Аурирование полученных дитиолов **8** и **9** происходит в течение 10 мин с высокими выходами, приводя к образованию комплексов **8a** и **9a** соответственно.

Даже если в реакции аурирования дитиолов исходные реагенты брались в соотношении 1:1, все равно получались дизамещенные продукты. Как и в случае **2-4**, не удалось остановиться на стадии образования моноаурированного продукта. По-видимому, это связано с наличием связи Au-Au в этих соединениях.

Для того чтобы узнать насколько сильно проявляется взаимодействие Au-Au, была проведена реакция **8** с комплексом  $\text{dprpe}_2\text{AuCl}$  [ $\text{dprpe} = 1,2$ -бис(дифенилфосфино)этан]. Мы хотели определить, будет ли эта реакция проходить с образованием внутримолекулярного цикла, что подтвердило бы наличие сильной связи между атомами золота, или же молекулы провзаимодействуют по одному реакционному центру. В процессе реакции получилось циклическое соединение **8b**:



В аналогичной реакции с **9** образовалось соединение, которое из-за своей плохой растворимости не было нами изучено.

Также мы исследовали аурирование рубеановодородной кислоты (**10**), которая является S-N и N-N кислотой. Известно, что в растворе дитиооксамид существует в виде смеси тионной, тионтиольной и тиольной форм [16].

Предполагалось, что в результате реакции возникнет связь Au-S (в виду того, что золото имеет большее сродство к сере по сравнению с азотом), но в процессе реакции произошло расщепление молекулы дитиооксамида, и образовался бис(трифенилфосфинзолото)сульфид (**10a**).

В качестве слабой C-H кислоты с  $pK_a = 25$  нами был выбран ацетилен (**11**).

Взаимодействие ацетилена с трифенилфосфинзолотохлоридом в зависимости от соотношения исходных реагентов может приводить как к моно- (**11a**), так и к дизамещенному (**11b**) продукту.

Строение **11b** установлено на основании сравнения ИК- и КР-спектров. В ИК-спектре не проявились полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям тройной связи, а в КР-спектре наблюдалась характеристическая частота  $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2012 \text{ см}^{-1}$ . Это согласуется с тем, что молекула симметрична, поскольку существует взаимный запрет проявления колебаний в ИК- и КР-спектрах.

В случае **11a** наоборот наблюдалась полоса поглощения, соответствующая колебаниям связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  в ИК-спектре. Строение этого продукта также было подтверждено ПМР-спектром.



В литературе [17] описано получение продуктов аурирования ацетиленов, но кроме частот в ИК-спектре для монозамещенного ацетиленов никаких характеристик не приводится (в том числе физических констант и данных элементного анализа).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ввиду невысокой термической стабильности золотоорганических соединений, операции по их выделению проводились по возможности при охлаждении. Кристаллизацию проводили при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Растворители перед использованием перегоняли и при необходимости абсолютировали согласно методикам, описанным в литературе [18]. Цианкусуный эфир (2), малодинитрил (3), ацетокусуный эфир (4) и тиофенол (5) перегоняли в вакууме водоструйного насоса. *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин был перегнан над натрием. Рубеановодородная кислота (10), 2-меркаптобензимидазол (7) и 2-меркаптобензоксазол (6) были перекристаллизованы из этанола. 1,2-Димеркаптобензол (8) [13], хлорид метилтрифенилфосфония (1) [10], раствор *n*-бутиллития в гексане [19], трифенилфосфинзолотохлорид (12) [20,21], дихлоро[ $\mu$ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфино]-*P:P'*]дизолото [22], были синтезированы по описанным методикам. В реакциях аурирования окончание реакции определяли методом ТСХ на пластинках "Silufol" по исчезновению трифенилфосфинзолотохлорида.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР были измерены на спектрометре VARIAN VXR-400 при рабочей частоте 400 МГц. В качестве растворителя использовался  $\text{CHCl}_3$ -*d* В качестве внутреннего стандарта использовался ТМС. ИК-спектры образцов в вазелиновом масле получены на спектрометре UR-20.

Хлорид (трифенилфосфинзолотометил)трифенилфосфония (1а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.16 г (0.5 ммоль) 1 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, после чего раствор профильтровали, а растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.34 г (89%) 1а в виде белого порошка, т. пл. 139-140  $^{\circ}\text{C}$ . Лит. данные [23]: т. пл. 139-141  $^{\circ}\text{C}$ . Найдено: С 57.97%, Н 4.22%. Вычислено для  $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{AuClP}_2$ : С 57.64%, Н 4.18%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CHCl}_3$ -*d*)  $\delta$ , м. д.: 3.27, д., 2H ( $^2J(\text{PH})=12.9$  Гц); 7.5-7.7, м., 30H.

Бис(трифенилфосфинзолото)цианометоксикарбонилметан (2а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) карбоната калия, 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.12 г (1 ммоль) 2 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 ч, затем осадок отфильтровали, растворитель отогнали в вакууме. К маслообразному остатку прибавили эфир, что привело к его кристаллизации. Продукт растворили в хлористом метиле и осадили петролейным эфиром. Получили 0.23 г (91%) 2а, представляющего собой белый порошок, т. пл. 238-239  $^{\circ}\text{C}$ . Найдено: С 47.29%, Н 3.27%, N 1.35%. Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2$ : С 47.31%, Н 3.28%, N 1.38%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CHCl}_3$ -*d*)  $\delta$ , м. д.: 3.73, с., 3H; 7.45-7.64, м., 30H. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2177 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1665 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Отношение 2а к этанолу в присутствии ТЭБАХ и карбоната калия

К раствору 0.2 г (197 ммоль) бис(трифенилфосфинзолото)цианометоксикарбонилметана в 10 мл ТГФ добавили 5 мл этанола, 0.03 г ТЕВАС и 0.5 г поташа. После перемешивания в течение 1 часа к смеси добавили еще 10 мл ТГФ. Раствор отфильтровали от осадка, а из фильтра растворитель отогнали в вакууме. Твердый остаток растворили в 5 мл хлористого метилена и осадили 10 мл метанола. Осадок отфильтровали. Получили 0.18 г (90%) трифенилфосфинзолотохлорида. т. пл. 242-243  $^{\circ}\text{C}$ . Лит. данные [21]: т. пл. 243-244  $^{\circ}\text{C}$ .

Взаимодействие 2а с гексафторфосфорной кислотой

К 0.15 г (0.148 ммоль) 2а в смеси 10 мл ТГФ и 5 мл этанола прибавили раствор 1.5 ммоль гексафторфосфорной кислоты в 2 мл эфира. После растворения осадка растворитель отогнали в вакууме наполовину и добавили 15 мл эфира. Образовавшийся осадок отфильтровали и пересосадили избытком эфира из минимального количества метанола. Получили 0.11 г (73%) продукта, т. пл. 265-266  $^{\circ}\text{C}$ . Найдено: С 47.32%, Н 3.40%, N 1.37%. Вычислено для  $\text{C}_{40}\text{H}_{33}\text{Au}_2\text{NO}_2\text{P}_2$ : С 47.31%, Н 3.28%, N 1.38%.  $^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CHCl}_3$ -*d*)  $\delta$ , м. д.: 3.96, с., 3H; 7.20-7.32, м., 45H. ИК-спектр ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1760 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1240, 1750, 2275 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

Бис(трифенилфосфинзолото)дицианометан (3а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) 12 и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.25 ммоль) 3 в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 20 мин, при этом происходило образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли

эфиром и растворили в 15 мл хлористого метилена. Раствор профильтровали и продукт осадил избытком петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.22 г (91%) бис(трифенилфосфинзолото)дицианометана, представляющего собой белый порошок, т. пл. 244-246 °С. Лит. Данные [12]: т. пл. 244-245 °С. Найдено: С 47.66%, Н 3.13%, N 2.92%, Вычислено для  $C_{39}H_{30}Au_2N_2P_2$ : С 47.67%, Н 3.10%, N 2.89%. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 2180 ( $C\equiv N$ ).

Бис(трифенилфосфинзолото)ацетилэтоксикарбонилметан 4а

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.13 г (1 ммоль) **4** в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 минут, затем раствор профильтровали, растворитель отогнали. К маслообразному остатку добавили эфир, что привело к его кристаллизации. Продукт растворили в хлористом метилена и осадил петролейным эфиром. Получили 0.24 г (92%) **4а**, представляющего собой белый порошок, т. пл. 251-252 °С. Найдено: С 47.61%, Н 3.48%. Вычислено для  $C_{41}H_{36}Au_2O_3P_2$ : С 47.69%, Н 3.51%.  $^1H$  ЯМР ( $CHCl_3-d$ )  $\delta$ , м. д.: 1.42, т, 3Н ( $^3J(HH)=7.4$  Гц); 2.44, с., 3Н; 2.75, к., 2Н ( $^3J(HH)=7.2$ ); 7.67-7.74, м., 30Н. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 1740 ( $C=O$ ), 1660 ( $COO$ ).

Тиофенолят трифенилфосфинзолота (5а)

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) **12** и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.06 г (0.5 ммоль) **5** в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.29 г (92%) **5а** в виде белого порошка, т. пл. 147-148 °С. Лит. данные [21]: т. пл. 148 °С. Найдено: С 50.33%, Н 3.43%. Вычислено для  $C_{24}H_{20}AuPS$ . С 50.71%, Н 3.55%.

Аурирование бензоксазолтиола-2

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) **12** и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.5 ммоль) бензоксазолтиола-2 в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.29 г (93%) 2-бензоксазолтиолята трифенилфосфинзолота в виде белого порошка, т. пл. 197-199 °С. Найдено: С 49.07%, Н 3.11%, N 2.26%. Вычис-

лено для  $C_{25}H_{19}AuNOPS$ : С 49.27%, Н 3.14%, N 2.30%.  $^1H$  ЯМР ( $CHCl_3-d$ )  $\delta$ , м. д.: 7.43-7.65, м.

Аурирование бензимидазолтиола-2

К смеси 0.5 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.08 г (0.5 ммоль) бензимидазолтиола-2 в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.28 г (92%) 2-бензимидазолтиолята трифенилфосфинзолота в виде белого порошка, т. пл. 192-193 °С. Найдено: С 49.26%, Н 3.23%, N 4.45%. Вычислено для  $C_{25}H_{20}AuN_2PS$ : С 49.35%, Н 3.31%, N 4.60%. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3450 (N-H).

Аурирование 1,2-димеркаптобензола

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.04 г (0.25 ммоль) 1,2-димеркаптобензола в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали и растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.24 г (91%) бис(трифенилфосфино)[ $\mu$ -[(1,2-фенилендитио)-S,S']дизолота в виде белого порошка, т. пл. 230-232 °С. Лит. данные [24]: т. пл. 230-231 °С. Найдено: С 47.41%, Н 3.24%, P 5.68 %. Вычислено для  $C_{42}H_{34}Au_2P_2S_2$ : С 47.65%, Н 3.28%, P 5.85%.

Взаимодействие дихлоро[ $\mu$ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфин]-P:P']дизолота с 1,2-димеркаптобензолом

К смеси 0,50 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.22 г (0.25 ммоль) дихлоро[ $\mu$ -[1,2-этандинилбисдифенилфосфин]-P,P']дизолота и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.04 г (0.25 ммоль) 1,2-димеркаптобензола в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 40 мин. Добавили 25 мл хлористого метилена. Полученный раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Твердый остаток растворили в 45 мл хлористого метилена. Раствор промыли водой (2 раза по 5 мл) и высушили поташом. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.21 г (92%) [ $\mu$ -[1,4-этандинилбис[дифенилфосфин]-P:P']] [ $\mu$ -[(1,2-фенилендитио)-S:S']дизолота в виде белого порошка, т. пл. 260-261 °С. Лит. данные [24]: т. пл. 260 °С. Найдено: С 41.01%, Н 3.03%. Вычислено для  $C_{32}H_{28}Au_2P_2S_2$ : С 41.21%, Н 3.03%.

Дибензо[b,d]дитиин

Дилитиевое производное бифенила было получено по методике [18]. К 30 мл 2 М раствора *n*-бутиллития (60 ммоль) в гексане прибавили 8.5 мл (13.5 г; 60 ммоль) *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина и затем 3.45 г (22.5 ммоль) бифенила. Реакционную смесь перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре, затем охладили до комнатной температуры. С образовавшегося осадка 2,2'-дилитийбифенила, окрашенного примесями в желтый цвет, декантировали красно-коричневый раствор, осадок промыли гексаном (3 порции по 35 мл). Полученную смесь охладили до 0 °С и медленно добавили 2.88 г порошкообразной серы. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 12 ч. Затем в вакууме водоструйного насоса отогнали растворитель и добавили при охлаждении до 0 °С 20 мл уксусной кислоты, 3.8 г (67.9 ммоль) цинковой пыли и 1 мл концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь кипятили в течение 8 ч, после чего в вакууме отогнали примерно 10 мл растворителя. Остаток вылили в 150 мл 3 М соляной кислоты, раствор экстрагировали эфиром (3 порции по 150 мл). Эфирные вытяжки объединили, промыли двумя порциями по 50 мл 5 % соляной кислоты, 50 мл воды, высушили сульфатом натрия, растворитель отогнали в вакууме. К полученному коричневому маслу прилили раствор 5 г гидроксида калия в 20 мл воды, а затем - раствор 8 г гексацианоферрата (III) калия и 5 г гидроксида калия в 30 мл воды. Образовавшийся осадок дибензо[b,d]дитиина отфильтровали, промыли большим количеством воды и высушили в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V). Затем полученный коричневый порошок растворили в бензоле и профильтровали через слой окиси алюминия (II степень активности по Брокману) толщиной 10 см. Бензол отогнали в вакууме, а полученный продукт перекристаллизовали из уксусной кислоты. Получили 2.52 г (53%) дибензо[b,d]дитиина в виде желтых игольчатых кристаллов, т. пл. 113-114 °С. Лит. данные [14,15]: т. пл. 114 °С. Найдено: С 66.17%, Н 3.59%. Вычислено для C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>: С 66.63%, Н 3.73%. <sup>1</sup>H ЯМР (CHCl<sub>3</sub>-d) δ, м. д.: 7.63-7.80, м.

#### 2,2'-Димеркаптобифенил

К раствору 1.28 г (0.01 моль) нафталина в 20 мл абсолютного тетрагидрофурана под аргоном добавили 0.12 г (5.2 ммоль) натрия. Смесь перемешивали в течение 1.5 ч. К полученному темно-зеленому раствору прибавили 0.56 г (2.6 ммоль) дибензо[b,d]дитиина. Реакционная смесь обесц-

ветилась в течение 5 мин. Тетрагидрофуран отогнали в вакууме, затем добавили 20 мл эфира и проэкстрагировали смесь водой (3 раза по 10 мл). Водные слои объединили, добавили до кислой реакции концентрированную соляную кислоту и раствор экстрагировали эфиром (3 порции по 10 мл). Эфирные вытяжки объединили, промыли водой (2 раза по 5 мл), высушили сульфатом натрия. После отгонки эфира получили 0.43 г (76 %) 2,2'-димеркаптобифенила, т. пл. 77-78 °С. Лит. данные [14,15]: т. пл. 78-79 °С. <sup>1</sup>H ЯМР (CHCl<sub>3</sub>-d) δ, м. д.: 7.65-7.82, м., 8H; 3.71, с., 2H.

#### Аурирование 2,2'-димеркаптобифенила

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.05 г 2,2'-димеркаптобифенила в 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 10 мин. Добавили 2 мл петролейного эфира, раствор профильтровали. Растворитель отогнали в вакууме. Получили 0.27 г (95%) бис(дифенилфосфино) [μ-[(2,2'-димеркаптобифенил)-S:S']дизолота, представляющего собой светло-желтый порошок, т. пл. 256-257 °С. Найдено: С 50.64%, Н 3.32%. Вычислено для C<sub>4</sub>H<sub>38</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S<sub>2</sub>: С 50.80%, Н 3.38%. ЯМР (CHCl<sub>3</sub>-d) δ, м. д.: 7.40-7.63, м.

Взаимодействие рубановодородной кислоты (дитиооксамида) с трифенилфосфинзолотохлоридом

К смеси 0.50 г (3.6 ммоль) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС прибавили раствор 0.06 г (0.5 ммоль) рубановодородной кислоты в смеси 8 мл ТГФ и 4 мл метанола. Реакционную смесь перемешивали в течение 30 мин. При этом красная окраска раствора исчезла. Раствор профильтровали, растворитель отогнали в вакууме. Полученное вещество растворили в хлористом метиле и осадили его избытком эфира. Промыли небольшим количеством бензола, а затем спиртом и эфиром. Получили 0.23 г (95%) бис(трифенилфосфинзолото)сульфида в виде белого порошка, т. пл. 224-226 °С. Лит. данные [21]: т. пл. 225-226 °С. Найдено: С 45.14%, Н 3.19%, S 3.18%. Вычислено для C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Au<sub>2</sub>P<sub>2</sub>S: С 45.43%, Н 3.18%, S 3.37%.

#### Моноаурирование ацетилена

Ацетилен, полученный в результате гидролиза 0.5 г (7.81 ммоль) карбида кальция водой, пропускали последовательно через раствор хлорида железа(III), концентрированную серную кислоту, а затем смесь 15 мл тетрагидрофурана,

4 мл метанола 0.5 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида и 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС. Реакционную смесь при этом перемешивали. Наблюдалось образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли бензолом, затем добавили 20 мл хлористого метилена и раствор профильтровали, добавили избыток петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.22 г (92%) этинил(трифенилфосфин)золота в виде белого порошка, т. пл. 152-153 °С (разл.). Найдено: С 49.56%, Н 3.31%. Вычислено для  $C_{20}H_{16}AuP$ : С 49.60%, Н 3.33%.  $^1H$  ЯМР ( $CHCl_3-d$ )  $\delta$ , м. д.: 7.23-7.45, м., 15H; 2.98, с., 1H. ИК-спектр ( $cm^{-1}$ ): 3300 ( $\equiv C-H$ ), 2140 ( $C\equiv C$ ).

#### Диаурирование ацетилена

Ацетилен, полученный в результате гидролиза 0.1 г (1.6 ммоль) карбида кальция водой, пропускали последовательно через раствор хлорида железа(III), концентрированную серную кислоту, а затем 10 мл тетрагидрофурана. В раствор ацетилена в ТГФ добавили смесь 0.5 г (3.6 ммоль)  $K_2CO_3$ , 0.03 г (0.13 ммоль) ТЕВАС, 4 мл метанола и небольшими порциями трифенилфосфинзолотохлорид до тех пор, пока он не перестал реагировать. Всего было израсходовано 0.25 г (0.5 ммоль) трифенилфосфинзолотохлорида. Реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, при этом происходило образование осадка. Осадок отфильтровали, промыли бензолом, затем добавили 20 мл хлористого метилена, раствор профильтровали и добавили избыток петролейного эфира. Осадок отфильтровали и высушили в вакуум-эксикаторе. Получили 0.23 г (96%) бис(трифенилфосфинзолото)ацетилена в виде белого порошка, т. пл. 224-226 °С (разл.). Найдено: С 48.30%, Н 3.19%. Вычислено для  $C_{38}H_{30}Au_2P_2$ : С 48.42%, Н 3.21%. КР-спектр ( $cm^{-1}$ ): 2012 ( $C\equiv C$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что С-Н и S-Н кислоты с  $pK_a$  в интервале от 6 до 25 аурируются трифенилфосфинзолотохлоридом в условиях межфазного катализа. Также предложен новый способ получения 2,2'-димеркаптобифенила с большим выходом и из более доступного исходного соединения по сравнению с уже существующими методиками.

Впервые получены и охарактеризованы моноаурированные бензоксазолтиол-2, бензимидазол-2, диаурированные 2,2'-димеркаптобифенил, ацетоуксусный эфир и метиловый эфир циануксусной кислоты. Показано, что аурирование

малодинитрила, циануксусного и ацетоуксусного эфиров, а также 2,2'-димеркаптобифенила и 1,2-димеркаптобензола приводит к образованию только дизамещенных продуктов.

*Авторы выражают признательность Дядченко В.П., доценту Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, за советы в ходе работы.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Перевалова Э.Г. Взаимодействие комплексных солей одновалентного золота с тиопроизводными ферроцена / Э.Г. Перевалова [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. 1985. — № 8. — С. 1873–1876.
2. Несмеянов А.Н. Золотоорганические комплексы циклопентадиенилкарбонильных соединений марганца / А.Н. Несмеянов [и др.] // Изв. АН СССР, сер. хим. — 1974. — № 4. — С. 866–869.
3. Nesmeyanov A.N. A new type of organogold compounds / A.N. Nesmeyanov [et al.] // J. Organomet. Chem. — 1974. — Vol. 65. — P. 131–144.
4. Kuz'mina L.G. The structure of gold(I) cyclopentadiene complexes: X-ray diffraction studies of  $(Ph_2C_5H_3)AuPPh_3$  pentane solvate / L.G. Kuz'mina [et al.] // Rus. J. Coord. Chem. 1997. — Vol. 23. — № 3. — P. 170–176.
5. Perevalova E.G. New organogold complexes: tetraphenylcyclopentadiene derivatives / E.G. Perevalova [et al.] // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 217. — P. 403–413.
6. Arnett E.M. Hydrogen bonding. VI. Dramatic difference between proton transfer and hydrogen bonding / E.M. Arnett // J. Am. Chem. Soc. — 1971. — Vol. 93. — P. 4052–4053.
7. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент. — М.: Химия, 1964. — 180 с.
8. Rochester C.H. Steric hindrance and acidity. Part 3.— Enthalpies and entropies of ionization of phenols in methanol / C.H. Rochester, B. Rossall // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1969. — Vol. 65. — P. 1004–1013.
9. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. — М.: Мир, 1976. — 541 с.
10. Schmidbaur H. Some gold(I) complexes of phosphorus ylides and their effect in gold therapy with the adjuvans arthritis model / H. Schmidbaur [et al.] // Z. Naturforsch B. — 1978. — Vol. 33. — P. 1325–1329.
12. Smyslova E.I. Syntheses of organogold(1+) compounds by direct auration / E.I. Smyslova [и др.] // J. Organomet. Chem. — 1981. — Vol. 205. — № 3. — P. 269–279.

13. Figuly G.D. Directed ortho-lithiation of lithium thiophenolate. New methodology for the preparation of ortho-substituted thiophenols and related compounds / G.D. Figuly, C.K. Loop, J.C. Martin // *J. Am. Chem. Soc.* — 1989. — Vol. 111. — № 2. — P. 654–658.
14. Armarego W.L.F. Diaryl-2:2'-disulphonic acids and related compounds. Part I. The diphenyl and the ditolyl series / W.L.F. Armarego, E.E. Turner // *J. Chem. Soc.* — 1956. — P. 1665–1670.
15. Bandarage U.K. Conformational polymorphism and thermorearrangement of 2,2'-bis-O-(N,N-dimethylthiocarbamate)-1,1'-binaphthalene. A facile synthesis of 1,1'-binaphthalene-2,2'-dithiol / U.K. Bandarage [et al.] // *Tetrahedron.* — 1994. — Vol. 50. — P. 3463–3472.
16. Краткая химическая энциклопедия / ред. И.Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1961. — Т. 4. — 555 с.
17. Cross R.J. Preparation and ligand-exchange reactions of phosphinegold ethynyl complexes / R.J. Cross, M.F. Davidson // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* — 1986. Vol. 2. — P. 411–414.
18. Беккер Х. Органикум / Х. Беккер, В. Бергер. — М.: Мир, 2008. — Т. 2. — 488 с.
19. Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий / ред. А.Н. Несмеянов, К.А. Коцешков. — М.: Наука, 1968. — 1192 с.
20. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Ю.В.Карякин, И.И. Ангелов. — М.: Химия, 1974. — 408 с.
21. Kowala C. Coordination compounds of group IB metals. II. Some tertiary phosphine and phosphite complexes of gold(I) / C. Kowala, J.M. Swan // *Austr. J. Chem. Soc.* — 1966. — Vol. 19. — P. 547–554.
22. Chatt J. Reactions of tertiary diphosphines with nickel and nickel carbonyl / J. Chatt, F.A. Hart // *J. Chem. Soc.* — 1960. — P. 1378–1389.
23. Schmidbaur H. Synthese von Bis- $\mu$ -[dimethylarsoniumbis(methylido)]-digold(I) und Kristallstruktur von Bis- $\mu$ -[diethylphosphoniumbis(methylido)]-digold(I) / H. Schmidbaur [et al.] // *Chem. Ber.* — 1977. — B. 110. — P. 2236–2241.
24. Jones P.G. Dithiolates as bridging ligands in di- and trinuclear gold complexes. X-ray structures of [Au<sub>2</sub>(3,4-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Au<sub>2</sub>(1,3-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [Au<sub>3</sub>(3,4-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]ClO<sub>4</sub>, and [Au(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>][Au(3,4-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] / P.G. Jones [et al.] // *Inorg. Chem.* — 1994. — Vol. 33. — № 18. — P. 3932–3938.

ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – МСХА имени К.А. Тимирязева»

Коноплев В. Е., к.х.н., доцент кафедры инженерной химии,

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Тел.: 8(499)976-21-88

Тачаев Максим Владимирович, к.х.н., доцент кафедры инженерной химии

E-mail: tatchaev@mail.ru

Тел.: раб. 8(499)976-21-88

Russian Timiryazev State Agrarian University

Konoplev V. E., associate professor, Department of the Engineering Chemistry

E-mail: vitalii-konoplev@rambler.ru

Ph.: 8(499)976-21-88

Tatchaev M. V., associate professor, Department of the Engineering Chemistry

E-mail: tatchaev@mail.ru

Ph.: 8(499)976-21-88

## МОДИФИКАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛО-АМИННЫХ СМОЛ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

А. В. Карташов<sup>1</sup>, В. Н. Папков<sup>2</sup>, В. А. Кузнецов<sup>1</sup>, А. Н. Юрьев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

<sup>2</sup> Воронежский филиал ФГУП НИИСК

Поступила в редакцию 07.06.2016 г.

**Аннотация.** Конденсацией *n*-нонилфенола с гексаметилентетрамином получены алкилфеноло-аминные смолы, модифицированные олеиновой кислотой, проявляющие свойства эффективных антиоксидантов синтетических каучуков. Методами ИК-, ПМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии показано, что в результате взаимодействия образуются продукты олигоконденсации алкилфенола с гексаметилентетрамином и амидирования олеиновой кислоты.

**Ключевые слова:** алкилфеноло-аминные смолы, *p*-нонилфенол, гексаметилентетрамин, олеиновая кислота

**Abstract.** Alkylphenol-amine resins modified with oleinic acid as anti-oxidant for synthetic rubbers are synthesized by *p*-nonyl-phenol with hexamethylentetraamine condensation. It's founded by FTIR, NMR and HPLC that synthesized products are mixture of alkylphenol-amine oligomers and its amide derivatives of oleinic acid.

**Keywords:** alkylphenol-amine resins, *p*-nonyl-phenol, hexamethylentetraamine, oleinic acid

Создание высокоэффективных модифицирующих систем, обладающих широким диапазоном действия на свойства каучуков, смесей и готовых изделий является одним из основных направлений развития производства и использования эластомеров. Разработка и промышленное освоение оптимального ассортимента химических добавок, к которым предъявляются жесткие требования - доступность сырья, высокая эффективность, малая токсичность, удобный товарный вид, экономичность, приводит к существенному прогрессу в промышленности СК и РТИ. Вовлечение в производство эластомеров ингредиентов, получение которых экономически более целесообразно, как по экономическим, так и по экологическим причинам актуально, а использование для этих целей отходов производств, содержащих ценные в химическом отношении продукты, позволяет решать также и экологические вопросы.

Синтетические смолы, полученные конденсацией фенола и его моно- и диалкильных производных с гексаметилентетрамином (ГМТА) представляют собой многочисленную группу, которая в зависимости от способа и условий получения, различающуюся по своему химическому составу и физико-химическим свойствам. Интерес многих исследователей к феноло-аминным смолам обусловлен комплексом практически значимых свойств. В качестве добавок их применяют при получении резино-технических изделий [1,2], для стабилизации синтетических каучуков в условиях термостарения [3] создания термореактивных полимерных композиционных материалов [4] и др.

Известны различные способы получения феноло-аминных смол [5]. Однако их использование в практических целях ограничено способностью к значительному вымыванию из полимерных материалов, приводящее к старению и, соответственно, ухудшению физико-механических свойств при эксплуатации.

Низкомолекулярные и олигомерные соединения на основе фенолов различной структуры и доноров метиленаминых групп приобретают все большее значение для модификации эластомеров. Введение в их структуру алкилфенольного фрагмента, приводящего к лучшей растворимости и распределению соединения в массе эластомера имеет практическую значимость, т.к. многие добавки имеют повышенную летучесть. В связи с этим, расширение круга химических добавок для эластомеров, включающих фрагменты алкилированных фенолов, обеспеченных сырьевой базой, также актуально.

Целью настоящей работы было получение *p*-нонилфеноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой для использования ее в качестве невымываемого антиоксиданта и пластификатора при получении бутадиен-нитрильных каучуков.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*p*-Нонилфенол использовали коммерческий (Россия) без дополнительной очистки. Тпл. = 41-42 °С.

Гексаэтиленetetрамин (1,3,5,7-тетраазотрицикло[3,3,1,1]-декан) использовали коммерческий (Россия) без дополнительной очистки. Ткил. = 280 °С (с разл.).

Олеиновую кислоту использовали коммерческую (Россия) без дополнительной очистки.

*p*-Нонилфеноламинная смола (октофор) синтезирована по методике, аналогичной [3].

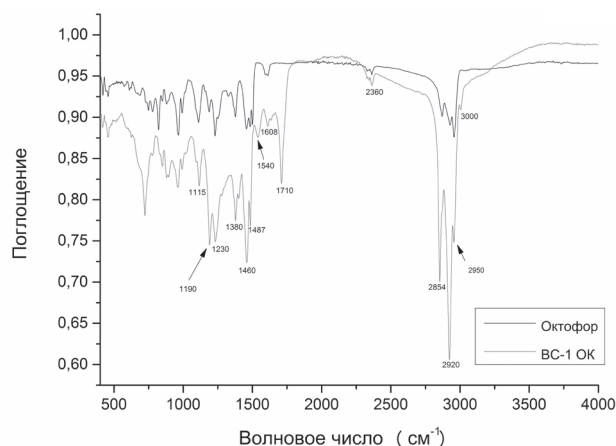


Рис. 1. ИК-спектры *p*-нонил-феноло-аминной смолы (1) и продукта ее модификации олеиновой кислотой (2).

*p*-Нонилфеноламинная смола, модифицированная олеиновой кислотой. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, загружают 1 массовую часть гексаметилентетрамина, 4 массовых частей *p*-нонилфенола и 6 массовых частей олеиновой кислоты. Реакционную смесь нагревают до 110-120 °С на воздушной бане. Перемешивание ведут в присутствии азота. Время реакции 4 часа. Остаточное содержание алкилфенола составило 1%.

ИК-спектры регистрировали в диапазоне частот 4400-400 см<sup>-1</sup> на спектрофотометре Bruker Vertex 70 с Фурье-преобразователем методом нарушенного полного внутреннего отражения.

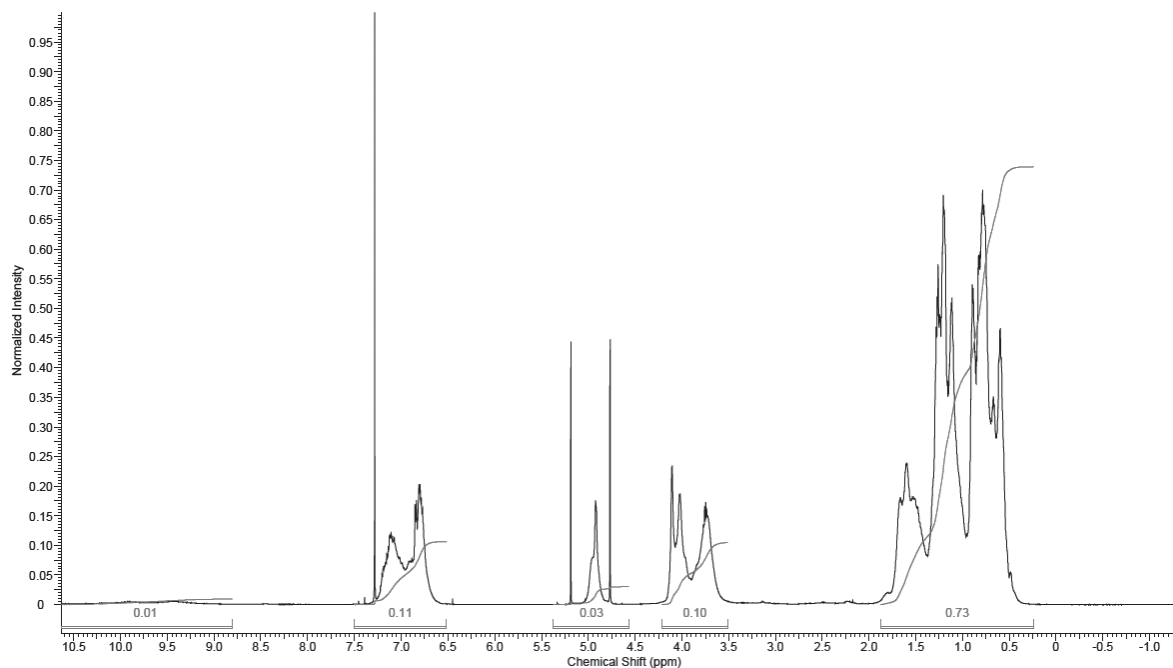


Рис. 2. ПМР-спектр *p*-нонил-феноло-аминной смолы.

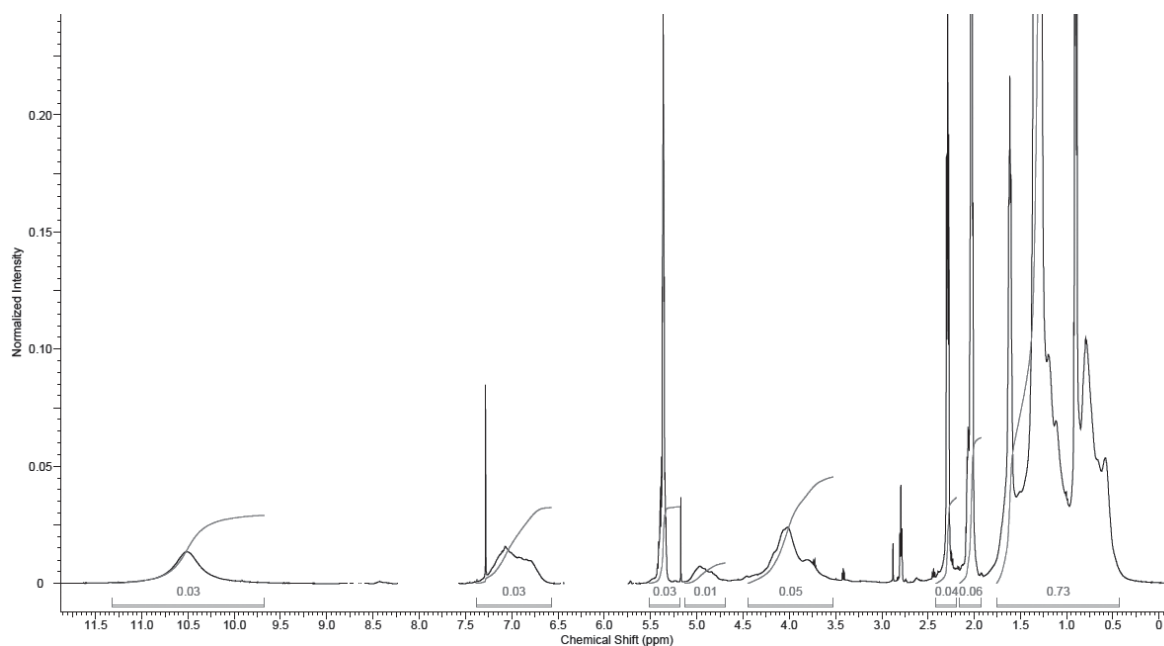


Рис. 3. ПМР-спектр *p*-нонил-феноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  зарегистрированы на приборе Bruker AM-400 в  $\text{CDCl}_3$  при 30 °С. В качестве стандарта использованы сигналы остаточных протонов растворителя в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$ .

Хроматограммы синтезированных соединений получены с помощью комплекса-ВЭЖХ системы с время-пролетным масс-спектрометром Agilent 6230.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время существует множество подходов к получению феноло-аминных смол. Впервые они получены путем взаимодействия фенола и гексаметилентетрамина (ГМТА) в 1909 году [6]. Систематические же исследования данного класса соединений начаты в 1926 г. [6]. Среди большого разнообразия синтетических подходов к получению феноло-аминных смол следует вы-

делять конденсацию алкилзамещенных фенолов с ГМТА. Наличие алкильных заместителей фенола способствует лучшей совместимости с каучуками и, соответственно, улучшению их физико-механических свойств.

Синтез *p*-нонил-феноло-аминных смол осуществлен конденсацией *p*-нонил-фенола с ГМТА. Состав и строение полученного продукта конденсации (октофор) подтверждены данными ИК-, ПМР-спектроскопии и ВЭЖХ. ИК-спектры (рис. 1) содержат полосы поглощения [7] в области 770  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие деформационные колебания фенольного гидроксила, 1115  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные колебания NH-группы 1200  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания ароматической группы –C–O-, 1380  $\text{cm}^{-1}$  валентные колебания ароматической группы, 1610  $\text{cm}^{-1}$ .

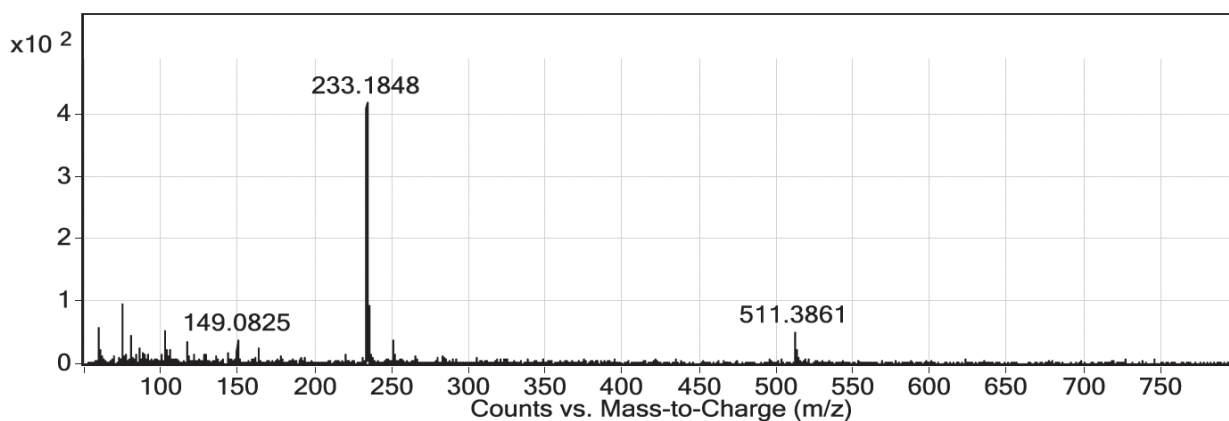


Рис. 4. Хроматограмма *p*-нонил-феноло-аминной смолы.



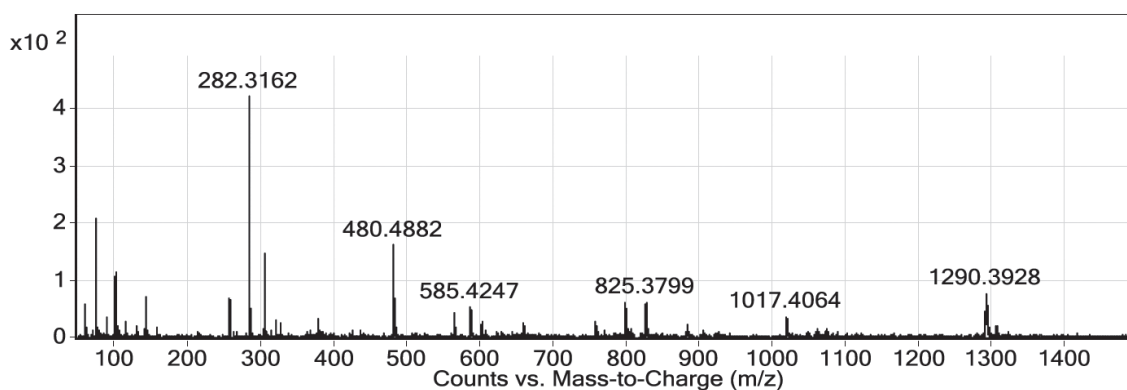


Рис. 5. Хроматограмма *n*-нонил-феноло-аминной смолы, модифицированной олеиновой кислотой.

С целью модификации *n*-нонилфеноло-аминных смол проведено получение его аналога с олеиновой кислотой. В изученных условиях проведена конденсация *n*-нонилфенола, ГМТА и олеиновой кислоты. Анализ полученных данных методами ИК- и ПМР спектроскопии продуктов конденсации (ВС-1 ОК) показал, что характер взаимодействия сложен. Одновременно в изученных условиях протекают реакции амидирования олеиновой кислоты ГМТА, сопровождающееся раскрытием цикла и конденсацией с *n*-нонилфенолом. На это указывают данные ИК- и ПМР-спектроскопии. Так, ИК-спектры полученного продукта (рис.1, кривая 2) содержит полосы поглощения, характерные для октофора (рис. 1, кривая 1). В тоже время в спектре ВС-1 ОК появляются дополнительные полосы поглощения в области 1710 см<sup>-1</sup>, 1540 см<sup>-1</sup> и 3000 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания карбонильной группы, двойной связи углеводородной цепи олеиновой кислоты и связи =С-Н, соответственно. ПМР спектры (рис.3) в сравнение с октофором (рис. 2) содержит интенсивную полосу при химическом сдвиге 5.5 м.д., что соответствует наличию двойной связи, указывающее на неучастие в химическом взаимодействии ненасыщенной связи в углеводородном радикале олеиновой кислоты.

На сложный характер взаимодействия указывают данные ВЭЖХ (рис.4,5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, осуществлена химическая модификация *n*-нонилфеноло-аминных смол олеиновой кислотой. Установлен сложный характер взаимодействия компонентов реакционной смеси в результате которой получен набор продуктов

амидирования олеиновой кислоты и конденсации *n*-нонилфенола с ГМТА. Двойная С=С углеводородного радикала олеиновой кислоты при этом не затрагивается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения феноламинных смол (варианты). Патент РФ №: 2146685. А.Г. Лиакумович, Б.Е. Иванов, С.С. Крохина, Ф.Г. Насыбуллина, Е.М. Готлиб, Л.В. Верижников, Л.П. Гринберг, А.А. Петров, Н.П. Сафина. Оpubл. 20.03.2000.
2. Хмара В.А. Алкилфеноламинные смолы в качестве полифункциональных компонентов резиновых смесей / В. А. Хмара, А.Г. Лиакумович, Р.С. Ильясков, Р.А. Ахмедьянова, Е.Г. Мохнаткина // Каучук и резина. — 2004. — №2. — С.42-50.
3. Способ стабилизации синтетического каучука Патент РФ №: 2071482 Моисеев В.В., Полуэтов И.Т., Гуляева Н.А., Молодыха А.В., Привалов В.А., Ненахов В.С. Оpubл.: 10.01.1997.
4. Способ получения феноламинных смол. Патент РФ № 2089562. Г.К. Корнейчук, А.М. Олейник, Г.К. Стибло, А.И. Шуман. Оpubл. 10.09.1997
5. Костюченко В.М. Получение алкилфеноламинной смолы на основе промышленных алкилфенолов / В. М. Костюченко, Г.В.Фатева, Е.П.Панов // Пластификаторы и воски: труды Нижневолжск. филиала ГрозНИИ. — М.: ЦНИИ-ТЭнефтехим, 1978. — С. 4146.
6. Архипов М. И. Феноло-аминные смолы / М. И. Архипов // Лакокрасочные материалы и их применение. — 1963. — № 2. — С. 78-83.
7. Преч Э., Определение строения органических соединений / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. — М.: Мир, 2006. — 307 с.

*Карташов А. В., Папков В. Н., Кузнецов В. А., Юрьев А. Н.*

*Воронежский государственный университет  
Карташов А. В., аспирант кафедры химии вы-  
сокомолекулярных соединений и коллоидов  
E-mail: vms159@mail.ru  
Тел.: +79518640568*

*Кузнецов В. А., профессор кафедры химии вы-  
сокомолекулярных соединений и коллоидов Воро-  
нежского государственного университета,  
E-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com,  
тел.: +79204523733*

*ВФ ФГУП НИИСК  
Папков В. Н., заместитель директора по на-  
уке,  
E-mail: vms159@mail.ru  
Тел.: +79601082912*

*Юрьев А. Н., старший научный сотрудник*

*Voronezh State University  
Kartashov A. V., post-graduate student, dept. of  
chemistry of macromolecules compounds and colloids  
E-mail: vms159@mail.ru  
Ph.: +79518640568*

*Kuznetsov V. A., professor of department of  
chemistry of macromolecules compounds and  
colloids, Voronezh State University,  
E-mail: dr.v.kuznetsov@gmail.com  
tel.: +79204523733*

*VF FGUP NIISK  
Papkov V. N., science vice-director  
E-mail: vms159@mail.ru  
Ph.: +79601082912*

*Yurev Alexander N., senior researcher*

## ВОПРОСЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

С. О. Мамедова

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности  
Поступила в редакцию 18.04.2016 г.*

**Аннотация.** Осуществлена оптимизация серии процессов биоадсорбции тяжелых металлов с помощью биоадсорбентов, модифицированных в различной степени. Найдено условие при выполнении которого общий процент удаленных ионов тяжелых металлов достигает максимума. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

**Ключевые слова:** биоадсорбент, тяжелые металлы, модификация, адсорбционная способность, оптимизация, математическая модель.

**Abstract.** The optimization of series of heavy metals bioadsorption processes carried out by help of bioadsorbents modified in different levels is carried out. The condition upon meeting of which the the total percent of removed ions of heavy metals reaches the maximum is found. The carried out experimental researches confirmed the general regularities of dependence of major characteristics of bioadsorption process on adsorbents concentration, which was used as a basis for optimization of process of removal of heavy metall ions using modified bioadsorbents.

**Keywords:** bioadsorbent, heavy metals, modifications, adsorption capability, optimization, mathematical model

Хорошо известно, что ионы тяжелых металлов являются одним из опасных загрязнителей как почвы, так и водной среды. Тяжелые металлы аккумулируются в живых организмах, вызывая острые болезни легких, печени, костей и других органов. Одним из хорошо проверенных методов очистки среды от ионов тяжелых металлов является использование биоадсорбентов, впитывающих в себя ионы тяжелых металлов. Известно, что активированный углерод является очень эффективным, однако относительно дорогостоящим адсорбентом. По этой причине, в настоящее время широко используются различные биоадсорбенты в виде различных сельскохозяйственных биопродуктов, модифицированных с целью повышения их адсорбционной способности.

В многочисленной научной литературе в течение многих десятилетий широко обсуждаются изотермические характеристики адсорбционных процессов, в том числе с применением биоадсорбентов. Вместе с тем, вопросу зависимости адсорбционной способности, а также процентного количества адсорбированных ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента традиционно уделяется гораздо меньшее внимание. То же самое можно сказать о соответствующих характеристиках модифицированных биоадсорбентов. Однако, изучение подобных характеристик как для обычных, так и модифицированных биоадсорбентов имеет важное значение, т.к. в этих характеристиках практически учитываются все те реактивы и материалы, которые составляют основу всего процесса биоадсорбции.

Указанные свойства вышеотмеченных характеристик могут составить основу для оптимизации

ции всего процесса биоадсорбции с целью достижения максимальной эффективности очистки ионов тяжелых металлов. В настоящей статье целью исследований являются:

1.Обобщение результатов наиболее характерных экспериментальных исследований разных авторов по данному направлению.

2.Изложение основ предлагаемой теории оптимизации процесса биоадсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов.

### КРАТКИЙ ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ РАБОТ ПО ДАННОМУ НАПРАВЛЕНИЮ

Как сообщается в работе [1], для осуществления биосорбции ионов (Pb(II)) из раствора солей тяжелых металлов были использованы модифицированные зерновые соломы. Биоадсорбент изготавливался следующим образом. И использовались отходы зернового производства. Высушенные зерновые соломы были измельчены до частиц с размерами 1-2 мм, далее 10 гр. таких мелких частиц были смешаны с 100 мл 0.5 м раствора лимонной кислоты, в течение 15 минут раствор перемешивался при температуре 50°C. Далее осуществлялись нагрев в точке кипения в течение 30 минут, фильтрация, промывка дистиллированной водой для получения нейтрального pH. Высушенные частицы повторно крошились до размеров 600 мкм.

Таким образом был получен биоадсорбент, названный модифицированным гелем из зерновой соломы. Количество адсорбированных ионов свинца Q (моль/кг) вычисляется по следующей формуле.

$$Q = \left[ \left( \frac{C_i - C_e}{W} \right) \right] \times V \quad (1)$$

где:  $C_i$  и  $C_e$  (mol/dm<sup>3</sup>) – концентрации свинца, соответственно до и после адсорбции; W – вес сухого геля (кг), V – объем жидкого раствора (dm<sup>3</sup>).

Процент удаления (R%), определяемый в качестве отношения разности концентрации свинца до и после адсорбции ( $C_i - C_e$ ), к первичной концентрации ( $C_i$ ) вычислялся по формуле:

$$R = \frac{(\tilde{N}_i - C_e)}{C_e} \times 100\% \quad (2)$$

Согласно [1], влияние дозы геля MWS (модифицированной зерновой соломы) на адсорбцию ионов свинца в течение контактного времени 30 мин. было изучено путем изменения дозы адсорбента в диапазоне 0.5-2.5 г·л<sup>-1</sup> в растворе ионов

свинца с концентрацией 0.5 ммоль/л. На рис.1 показано, что процент удаления ионов свинца резко растет с увеличением концентрации адсорбента, т.е. отношения твердое вещество/жидкость, в то время как способность удаления ионов уменьшается.

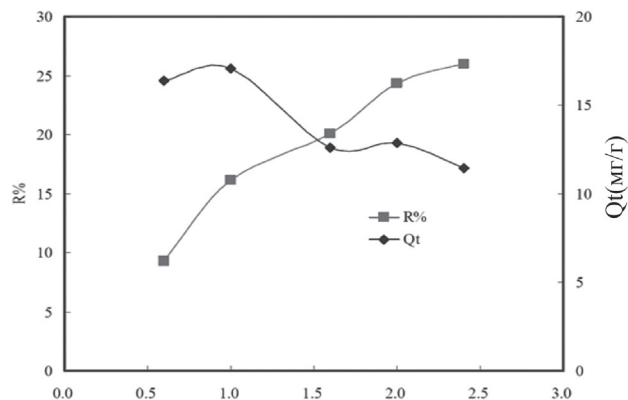


Рис. 1. Влияние дозы геля MWS (адсорбента) на удаление ионов Pb. Объем Pb(II)=50 мл; температура адсорбции=30°C; первичная концентрация свинца 0.5 ммоль/л; равновесный pH=4.50; контактное время 30 мин; применен 0.1 моль/л pH буферный раствор НЕРЕС. Цифрами обозначены: 1 – кривая уменьшения адсорбционной способности при увеличении концентрации адсорбента; 2 – кривая повышения процентного удаления ионов Pb при увеличении концентрации адсорбента.

При этом, большое количество геля – адсорбента означает, что для адсорбции ионов свинца представлено большое количество точек захвата ионов свинца, следовательно, процент удаления этих ионов должен расти. Однако, в этом случае способность адсорбции уменьшается, что может быть объяснено таким экспериментальным фактом, что даже все ионы свинца могут быть адсорбированы гелем MWS только при пятикратном увеличении дозы геля MWS. По этой причине адсорбционная способность геля MWS падает с увеличением его дозы, т.е. концентрации.

Как отмечается в работе [2], влияние дозы адсорбента на процесс адсорбции ионов Cd является одним из важнейших показателей этого процесса. Это воздействие исследовался при исходной концентрации ионов металла 10ppm/100мл при pH=6.5. Результаты проведенных исследований показаны на рис. 2 а,b.

Как видно из приведенных графиков с увеличением концентрации адсорбента процентная величина адсорбции увеличивается, однако, ад-

сорбционная способность уменьшается. Это явление может быть следствием того, что в течение реакции адсорбции некоторые точки адсорбции остаются ненасыщенными.

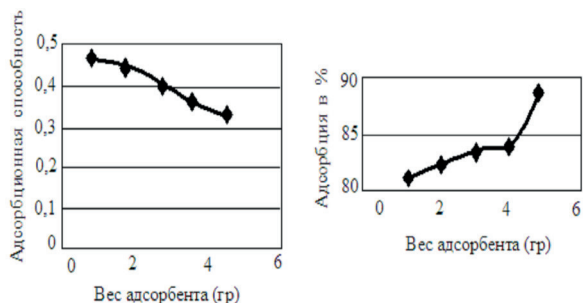


Рис. 2. (а) Кривая уменьшения адсорбционной способности при увеличении веса адсорбента. (б) кривая увеличения процентной величины адсорбции при увеличении веса адсорбента.

В работе [2] также приведены аналогичные данные, полученные при адсорбции ионов Рb, при исходной концентрации ионов Рb 10ppm/100мл, при pH=7.

Полученные результаты приведены на рис.3а,б.

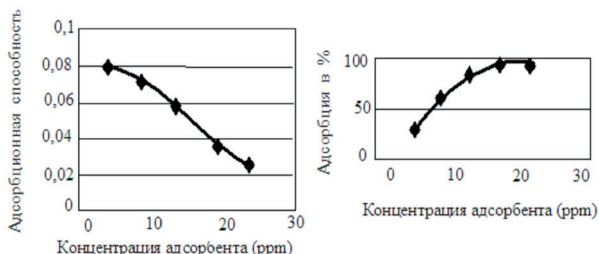


Рис. 3. (а) Зависимость адсорбционной способности от концентрации адсорбента. (б) зависимость процентной величины адсорбированных ионов Рb от концентрации адсорбента.

Вопрос о влиянии дозы адсорбента на процесс адсорбции также был рассмотрен в работе [3]. Как было показано в работе [3], количество адсорбированного Cd(II) изменяется при изменении дозы адсорбента. Так, при исходной концентрации ионов кадмия 400 мг/л, при увеличении концентрации адсорбента от 0.3 г/л до 6 г/л адсорбционная способность Cd(II) уменьшается с 208.7 мг/г до 30 мг/г (рис.4).

При этом, в качестве адсорбента был использован модифицированный биоадсорбент изготовленный из Tamrix articulata при pH=4, t°=30°C.

Как указывается в работе [3], модификация отходов Тамариска была осуществлена с помощью

maleic acid (молочная кислота), в результате чего происходила эстерификация адсорбента, т.е. увеличивалось содержание carboxylic group в биоадсорбенте. Такое увеличение содержания эстерической группы может быть интерпретировано как увеличение доступности молекул молочной кислоты для превращения их в ангидрид (I).

График зависимости содержания карбоксильной группы в биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты приведен на рис.5.

Как отмечается в работе [4], проведенные экспериментальные исследования показали, что

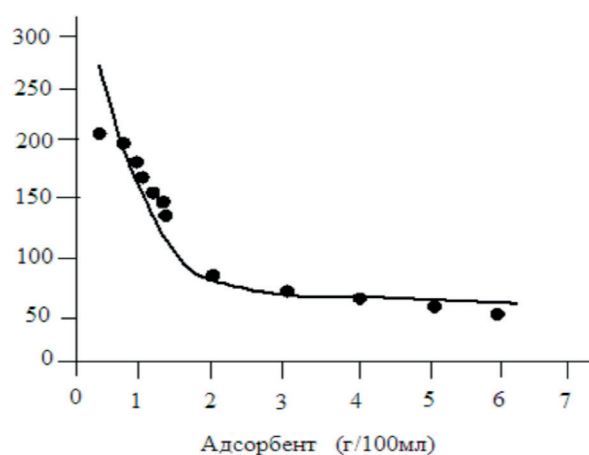


Рис.4. Влияние концентрации адсорбента (модифицированный Tamrix articulata) на адсорбционную способность кадмия (II).

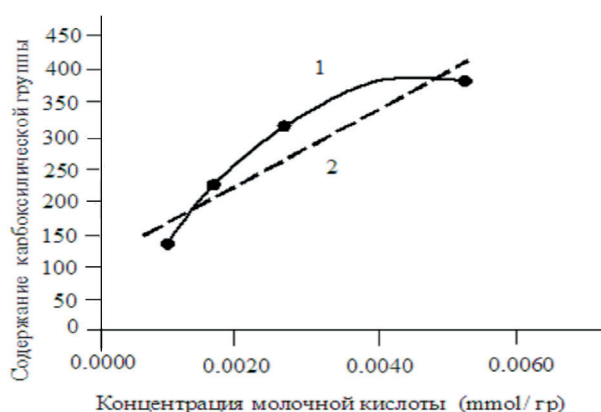


Рис. 5. Влияние концентрации молочной кислоты на содержание карбоксильной группы в эстерифицированных отходах Tamrix articulata. Цифрами показаны: 1 – экспериментально снятая кривая; 2 – линейная аппроксимация экспериментальной кривой.

сорбционная способность  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  значительно увеличивается при переходе от немодифицированного биоадсорбента к модифицированному (табл.1).

Табл. 1.

Увеличение адсорбционной способности при использовании модифицированного биоадсорбента

Биоадсорбент	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$
Ростки немодифицированного « <i>Nyssa fruticans</i> »	15.59 мг/г	21.85 мг/г
После модификации с помощью «mercaptoacetic acid»	52.86 мг/г	66.71 мг/г

Как видно из данных, приведенных в табл.1 адсорбционная способность увеличивается более чем втрое при переходе на модифицированные биоадсорбенты.

Вопрос о влиянии дозы адсорбента на процентную величину удаленных ионов  $Pb$  и  $Cd$  также исследован в работе [5], при изменении дозы адсорбента от 0.5 гр до 5 г, при контактном времени 30 мин. Как показано на рис.6 увеличение дозы адсорбента приводит к появлению максимума в процентном значении удаленных ионов тяжелых металлов.

Согласно работе [6], химически модифицированные адсорбенты позволяют значительно увеличить процентную величину удаленных ионов тяжелых металлов. В таблице 2 приведены значения процентной величины удаления ионов  $Cd$  и

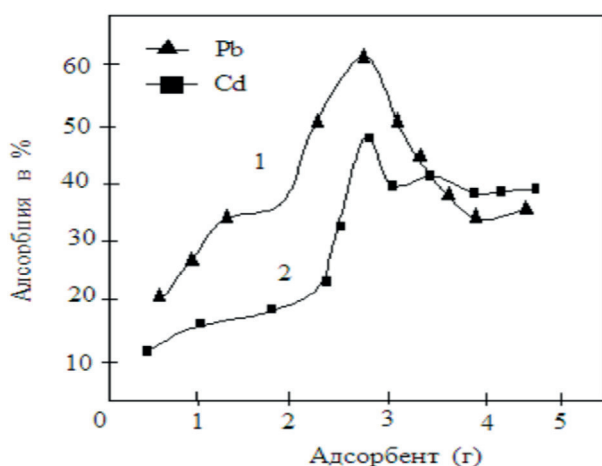


Рис. 6. Влияние дозы биоадсорбента, изготовленного из растения «*calotropis procera*» на процентное количество удаленных ионов  $Pb$  (II) и  $Cd$  (II).

$Pb$  из солей  $CdSO_4$  и  $PbCl_2$ , а также адсорбционной способности для разных модификаторов коры дерева (*Pinus nigra*), использованной в качестве адсорбента.

Табл. 2.

Уменьшение процентной величины удаленных ионов.

Процесс модификации	% удаление		$q_e$ , (мг/г)	
	$Cu^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Pb^{2+}$
Raw bark (RB)	70	72	7.8	8.6
RB + 1 N HCl	85.2	88	9.54	10.6
RB + 0.1 N $H_2SO_4$	75.8	76	8.5	9.12
RB + 0.1 N $HNO_3$	75	77	8.4	9.24
RB + 0.1 N NaOH	98	99	11.2	11.9
RB + 0.1 N KOH	96	97.8	10.9	11.7

Как видно из данных, приведенных в табл.2, увеличение модифицирующей доли ацетона с 25% до 50% приводит к уменьшению как процентной величины удаленных ионов, так и уменьшению адсорбционной способности.

Намного более интересную картину зависимости адсорбционной способности от концентрации ионов тяжелых металлов и концентрации биоадсорбента можно наблюдать на результатах экспериментальных исследований по удалению ионов  $Pb(II)$  от раствора  $Pb(OH)_2$  под воздействием адсорбента, изготовленного в виде порошка сухих листьев растения *Neem* [7]. Графики полученных экспериментальных значений  $C_e/q$ ;  $C_e$  и концентраций биоадсорбента приведены на рис. 7.

Как видно из приведенных графиков при  $C_e > 20$  мг/г имеет место однозначное увеличение адсорбционной способности при увеличении концентрации адсорбента. Сложные закономерности

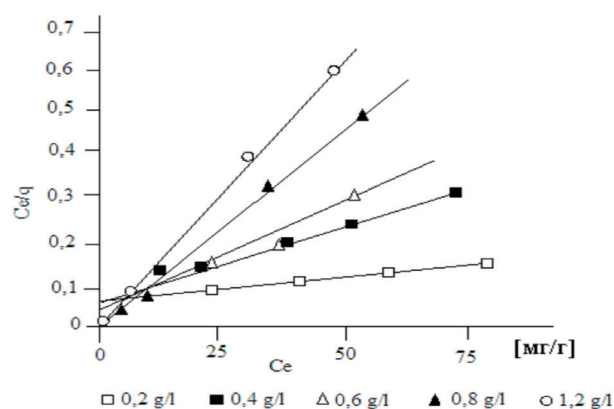


Рис. 7. Зависимость адсорбционной способности от исходной концентрации ионов, а также от концентрации биоадсорбента в пределах 0.2 г/л – 0.12 г/л.

зависимости  $C_e/q$  от  $C_e$  появляются при  $C_e < 20$  мг/г. Так при  $C_e < 5$  мг/г наибольшее значение адсорбционной способности появляется при минимальной величине концентрации адсорбента, а при максимальной концентрации адсорбента имеем минимальную адсорбционную способность.

### ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ

Далее, в настоящей статье излагается подход к оптимизации процесса адсорбции ионов тяжелых металлов с применением модифицированных биоадсорбентов. Отметим, что данный подход впервые был использован в работе автора [8]. Для обоснования данного подхода, основывающейся на теории многокритериальной оптимизации рассмотрим предлагаемую мультипликативную математическую модель зависимости процента удаления ионов тяжелых металлов от концентрации биоадсорбента и модифицирующего вещества

$$R = k \cdot C'_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}} \quad (3)$$

где:  $k$  – постоянный коэффициент, зависящий от типа применяемых адсорбента и модификатора. Справедливость модели (3) подтверждается кривой показанной на рис.5, где видно, что увеличение содержания карбоксильных групп в модифицированном биоадсорбенте в зависимости от концентрации молочной кислоты, использованной в качестве модификатора растет по закону, аппроксимируемого линейной зависимостью с погрешностью  $\pm 12\%$  в диапазоне  $0.0005 - 0.006$  ммоль/гр. Очевидно, что модификация биоадсорбента осуществляется с целью повышения эффективности процесса биоадсорбции. При этом для поддержания рабочего режима биоадсорбции с использованием модифицированного биоадсорбента необходимо обеспечить такой технологический режим, при котором показатель  $R$  подвергся бы нулевым изменениям. Математически это требование формулируется следующим образом. Для функции  $R = c \cdot C_{\text{mod}} \cdot C_{\text{ads}}$  выражение

$$\frac{1}{c} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta t} = \frac{dC_{\text{mod}}}{dt_{\text{mod}}} \cdot C_{\text{ads}} + \frac{dC_{\text{ads}}}{dt_{\text{ads}}} \cdot C_{\text{mod}} \quad (4)$$

должен быть равным нулю.

Условие  $\Delta R = 0$  эквивалентно выражению

$$\frac{dC_{\text{mod}}}{dC_{\text{ads}}} = - \frac{C_{\text{mod}}}{C_{\text{ads}}} \quad (5)$$

Следовательно, всякое приращение  $C_{\text{ads}}$  во времени, т.е.  $\Delta C_{\text{ads}}$  должно быть скомпенсировано противофазным приращением  $C_{\text{mod}}$  во времени, т.е. появлением  $(-\Delta C_{\text{mod}})$ . Следовательно для достижения цели – поддержания режима биоадсорбции приращения  $\Delta C_{\text{mod}}$  и  $\Delta C_{\text{ads}}$  должны быть противофазными. Таким образом можно рассмотреть задачу достижения оптимальной стабильности адсорбции при которой выражение

$$R_0 + \Delta R = k C_{\text{mod}_0} \cdot C_{\text{ads}_0} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{\text{mod}}} \cdot \Delta C_{\text{mod}} + \frac{k \cdot \partial R}{\partial C_{\text{ads}}} \cdot \Delta C_{\text{ads}} \quad (6)$$

достигает минимальной величины, где  $R_0 = k \cdot C_{\text{mod}_0} \cdot C_{\text{ads}_0}$  исходное значение  $R$ . Обозначим:  $\frac{\partial R}{\partial C_{\text{mod}}} = a$ ;  $\frac{\partial R}{\partial C_{\text{ads}}} = b$

Если удельные материальные расходы на приобретение биоадсорбента и модификатора обозначить  $p_1$  и  $p_2$ , то задача минимизации расходов на процесс биоадсорбции при  $R_0 = 0$ ;  $C_{\text{mod}_0} = 0$ ;  $C_{\text{ads}_0} = 0$  может быть сформулирована как

$$a \cdot p_1 \cdot \Delta C_{\text{mod}} + b \cdot p_2 \cdot \Delta C_{\text{ads}} \rightarrow \min \quad (7)$$

$$\alpha_1 \cdot \Delta C_{\text{mod}} + (1 - \alpha_1) \Delta C_{\text{ads}} \rightarrow \min \quad (8)$$

$$\text{где: } \alpha_1 = \frac{ap_1}{ap_1 + bp_2} \quad (9)$$

Экспериментальные свойства линейной скалярной взвешенной свертки типа (8) хорошо изучены [9] и здесь не обсуждаются. Основной вывод проведенного здесь исследования заключается в том, что надлежащим выбором весового коэффициента  $\alpha$  и взаимосвязанного подбора  $\Delta C_{\text{mod}}$  и  $\Delta C_{\text{ads}}$  всегда можно добиться минимальных материальных расходов для проведения биоадсорбции ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

### ОПТИМИЗАЦИЯ СЕРИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ ПО БИОАДСОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ В РАЗНОЙ СТЕПЕНИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ БИОАДСОРБЕНТОВ.

Рассмотрим предлагаемую процедуру оптимизации целой серии проводимых биоадсорбционных работ, осуществляемых при разных концентрациях модифицирующего вещества. При этом оптимизируется интегральный параметр

$$Q_e = \int_0^{C_{\text{M,max}}} q_e(C_{\text{ads}}, C_{\text{M}}) dC_{\text{M}} \quad (10)$$

В качестве модели  $q_e(C_{ads}, C_m)$  используем следующую предлагаемую модель

$$q_e = k \cdot \frac{C_m}{C_{ads}} \quad (11)$$

С учетом (10), (11) получаем

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{C_{ads}} dC_m \quad (12)$$

При этом поиску подлежит функциональная зависимость

$$C_{ads} = f(C_m) \quad (13)$$

Для нахождения оптимального вида зависимости функции (13) примем ограничительное условие экономического характера, согласно которому должно быть удовлетворено равенство

$$\int_0^{C_m} (p_1 C_{ads} + p_2 C_m) dC_m = C_0 \quad (14)$$

где:  $C_0$  – допустимый экономический показатель расхода на реактивы.

С учетом вводимой функциональной зависимости (13) выражения (12) и (14) принимают соответственно, следующие формы записи

$$Q_e = \int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m \quad (15)$$

$$\int_0^{C_m} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m = C_0 \quad (16)$$

С учетом выражений (15) и (16) составим целевой функционал безусловной вариационной оптимизации

$$\int_0^{C_m} \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} dC_m + \lambda \int_0^{C_m} [p_1 \cdot f(C_m) + p_2 C_m] dC_m \quad (17)$$

где:  $\lambda$  – множитель Лагранжа.

Согласно методу Эйлера [9], оптимальная функция, при которой функционал (17) достигает экстремального значения, удовлетворяет условию

$$\frac{d \left\{ \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_m) + p_2 C_m] \right\}}{df(C_m)} = 0 \quad (18)$$

С учетом выражений (17) и (18) получаем

$$-\frac{k \cdot C_m}{f^2(C_m)} + \lambda \cdot p_1 = 0 \quad (19)$$

Из выражения (19) находим

$$f(C_m) = \sqrt{\frac{k \cdot C_m}{\lambda \cdot p_1}} \quad (20)$$

Из выражений (20) и (16) находим

$$\int_0^{C_m} \left[ p_1 \cdot \sqrt{\frac{k \cdot C_m}{\lambda \cdot p_1}} + p_2 C_m \right] dC_m = C_0 \quad (21)$$

Выражение (21) запишем в следующем виде

$$\frac{\sqrt{p_1} \cdot \sqrt{k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \int_0^{C_m} \sqrt{C_m} dC_m + \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0 \quad (22)$$

или

$$\frac{\sqrt{p_1 k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{C_{m,max}^{1,5}}{1,5} + \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 = C_0$$

$$\frac{\sqrt{p_1 k}}{\sqrt{\lambda}} \cdot \frac{C_{m,max}^{1,5}}{1,5} = C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2$$

$$\sqrt{\lambda} = \frac{\sqrt{p_1 k} \cdot C_{m,max}^{1,5}}{1,5 \cdot \left( C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 \right)}$$

$$\lambda = \frac{p_1 k \cdot C_{m,max}^3}{2,25 \cdot \left( C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 \right)^2} \quad (23)$$

С учетом выражений (20) и (23) получим

$$C_{ads} = f(C_m) = \sqrt{\frac{k \cdot C_m \cdot 2,25 \left( C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 \right)^2}{p_1 \cdot C_m^{3/2} \cdot C_{m,max}^3}} =$$

$$= \frac{1,5 \cdot \left( C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 \right) \cdot \sqrt{C_m}}{p_1 \cdot C_{m,max}^{3/2}} = k_2 \cdot \sqrt{C_m} \quad (24)$$

$$\text{где: } k_2 = \frac{1,5 \cdot \left( C_0 - \frac{C_{m,max}^2}{2} \cdot p_2 \right)}{p_1 \cdot C_{m,max}^{3/2}} \quad (25)$$

Чтобы удостовериться, является ли экстремум функционала (17) минимумом или максимумом, вычислим знак следующего выражения

$$f_2 = \frac{d^2 \left\{ \frac{k \cdot C_m}{f(C_m)} + \lambda \cdot [p_1 f(C_m) + p_2 C_m] \right\}}{d^2 f(C_m)} \quad (26)$$

Нетрудно показать, что  $f_2$  является положительной величиной. Это означает, что целевой функционал (17) при оптимальной функции (24) достигает минимальной величины. Следовательно, на основании проведенного анализа можно заключить, что усредненное значение адсорбционной способности по всему циклу проводимых экспериментов достигает минимальной величины. Однако, противофазность параметров  $q_e$  и  $R$  дает основание полагать, что при условии (24) показатель  $R$  будет достигать минимального значения.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

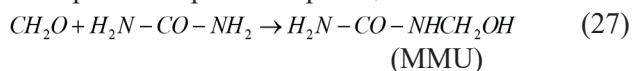
В начале вкратце рассмотрим технологические процессы, необходимые для изготовления модифицированных биоадсорбентов. В качестве



модификатора был использован монометилол мочевины (ММУ).

Монометилол мочевины был получен путем смешивания мочевины с формальдегидом в соотношении 1:1.

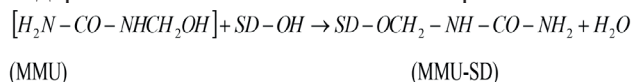
При этом протекает реакция



При проведении реакции с помощью тританоламина был установлен рН9, смесь была сохранена в комнатной температуре в течение 24 часов.

Процесс модификации опилок с помощью ММО происходил следующим образом: Опилки весом 6 г. были добавлены в различные объемы ММУ и цинка хлорида и смешивались в течение 15 мин. с помощью механического смесителя. Смесь далее нагревалась в электрической печи в течение 2-х часов при температуре 150°C. В результате реакции получали вещество, которое экстрагировали в течение 12 часов с помощью смеси этилового спирта (Et OH) и воды в соотношении 80:20. Затем сырьевой материал высушивался и анализировался на содержание в нем азота.

Приготовление модифицированного адсорбента осуществляется с помощью реакции опилок (SD) с ММУ, протекающей в течении 2-х часов при высокой температуре при катализаторе (ZnCl<sub>2</sub>) при молярном соотношении ММУ:SD (1.0:4.5), при концентрации катализатора 2.5 (mmole/l), при температуре 150°C. Измеренное содержание азота в ММУ-SD было равно ≈ 8%.



Растворы моделирующие среду, загрязненные ионами Pb Cd были приготовлены следующим образом. Нитрат свинца и хлорид кадмия был растворен в воде в таком соотношении, чтобы получить концентрацию 1000 мг·л<sup>-1</sup>. Изменения концентрации ионов Pb(II) и Cd(II), возникающие из-за адсорбции определялись с помощью УФ-ВИД спектрофотометра типа "Specord M-40". Растворимый комплекс красного цвета был создан с помощью аммония (ammonia) в щелочной среде. Коэффициент поглощения измерялся на длине волны 530 нм.

Изменения концентрации ионов Cd из-за адсорбции также определялись УФ-ВИД спектрофотометром "Specord M-40". Фиолетовый цвет раствора был получен с помощью дифенила карбозиды в кислой среде.

Далее были приготовлены растворы ионов тяжелых металлов с концентрациями: 30, 50,

60 и 90 мг·л<sup>-1</sup>. РН сохраняется в пределах 4-8. Биоадсорбенты весом 2 г. добавлялись в растворы объемом 50 мл каждого из металлов. Исследовалось влияние дозы адсорбента на количество извлеченных ионов тяжелых металлов. Доза биоадсорбентов изменялись в пределах 0.5-4г. Время контакта было 25 мин.

Графики процентной величины удаленных ионов тяжелых металлов приведены на рис.8.

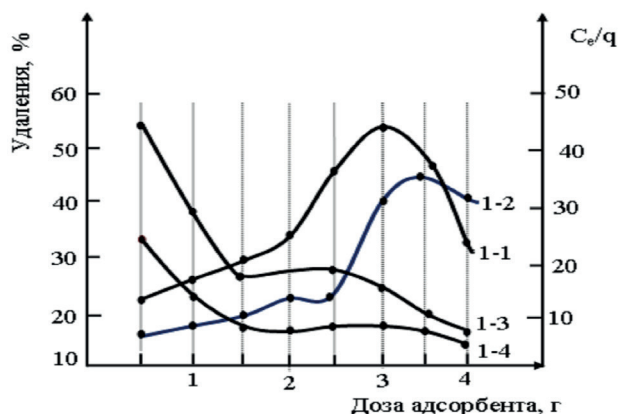


Рис.8. Влияние дозы адсорбента на процентное содержание удаленных ионов свинца и кадмия.

Цифровые обозначения: 1-1 – кривая изменения процента удаленных ионов Pb адсорбентом в виде модифицированных опилок; 1-2 – то же для ионов Cd; 1-3 – кривая изменения адсорбционной способности Pb при адсорбенте в виде модифицированных опилок; 1-4 – то же для ионов Cd.

Как видно из графиков, приведенных на рис.8, при увеличении дозы адсорбента во всех случаях сначала наблюдается рост процентного содержания извлеченных ионов, однако далее наблюдается спад количества извлеченных ионов. При этом адсорбционная способность ионов тяжелых металлов почти монотонно уменьшается, что хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований проведенных выше. С учетом вышеуказанного можно заключить, что в теоретическом плане изложенная в настоящей статье возможность оптимизации может быть применен к широкому классу модифицированных биоадсорбентов, используемых для повышения эффективности процесса биоадсорбции.

## ОБСУЖДЕНИЯ И ВЫВОДЫ

Таким образом, обобщая вышеприведенные известные результаты экспериментальных исследований зависимости адсорбционной способно-

сти и процентного содержания удаленных ионов от концентрации адсорбента и исходной концентрации ионов тяжелых металлов можно заключить следующее:

1. Имеется некоторое пороговое значение  $C_{\infty}$  исходной концентрации ионов тяжелых металлов, при превышении которого адсорбционная способность растет с увеличением концентрации биоадсорбента.

2. При уменьшении  $C_c$  ниже указанного порога  $C_{\infty}$  наблюдаются следующие процессы:

2.1. Адсорбционная способность уменьшается с ростом концентрации биоадсорбента.

2.2. Процентная величина удаленных ионов растет с увеличением концентрации биоадсорбентов.

Вышеизложенные основы предложенной теории оптимизации технологического цикла биоадсорбции ионов тяжелых металлов показывают, что физико – химические особенности процесса биоадсорбции позволяет выбрать такую рабочую точку технологического процесса при котором могут быть достигнуты минимальные расходы, затрачиваемые на приобретение адсорбента и модификатора. Проведенные экспериментальные исследования подтвердили общие закономерности зависимости основных характеристик процесса биоадсорбции от концентрации адсорбента, которые легли в основу предложенной процедуры оптимизации процесса очистки ионов тяжелых металлов с помощью модифицированных биоадсорбентов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Biosorption of Pb (II) from aqueous solution using modified wheat straw / K. Huang [et al.] <https://www.researchgate.net/publication/252054796>

2. Adsorption of Cadmium (II) and Lead (II) from a stock solution using Neem leaves powder as a low – cost adsorbent / G.G. Pandhare [et al.] // International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. — Vol. 2, Issue 10, October 2013. — P.65-78

3. Equilibrium and Thermodynamic Studies of Cadmium (II) Adsorption by Modified Agricultural Wastes / Z.A. Othman [et al.] // Molecules — 2011. — 16. — P. 10443-10456.

4. Wankasi D. Sorption kinetics of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> ions from aqueous solution by Nipah palm (*Nypa fruticans* Wurmb) shoot biomass / D. Wankasi, M.H. Jnr, A.I. Spiff // Electronic Journal of Biotechnology. — Vol.9, no 5. — 2006., — pp.56-65

5. Removal of Pb (II) and Cd (II) ions from Industrial waste water using *Calotropis Procera* roots / S.J. Ramalingam [et al.] // International Journal of Engineering Science Invention. — vol. 2, Issue 4. — 2013. — P. 2319 – 6726

6. Argun M.E. Removal of heavy metal ions using chemically modified adsorbents / M.E. Argun, Ş Dursun // J. Int. Environmental Application & Science. Vol. 1. — 2006. — P. 27 – 40

7. Removal of chromium from an aqueous solution using *Azadirachta indica* (neem) leaf powder as an adsorbent / P. Venkateswarlu[et al.] // International Journal of Physical Sciences. — Vol. 2(8). — 2007. — P. 188 – 195.

8. Mamedova S.O. Questions on optimum utilization of modified bioadsorbents for adsorption of cadmium ions / S.O. Mamedova // European Journal of analytical and applied chemistry. — No 1. — 2015. — P. 23-26.

9. Эльсгольц Л.Е. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. / Л.Е. Эльсгольц // М.: Наука — 1974. — С. 340.

*Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности  
Мамедова С. О., преподаватель*

*Azerbaijan State University of Oil and Industry  
Mamedova S. O., lecturer*

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЯБЛОЧНОГО ЖОМА В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. И. Рябина, Т. Н. Никитина, Н. А. Андреева, Е. Е. Зотова, Н. И. Пономарева

ГБОУ ВПО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко Минздрава России

Поступила в редакцию 27.05.2016 г.

**Аннотация.** В статье представлены результаты определения сорбционной емкости яблочного жомы по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов при значениях pH, соответствующих различным отделам желудочно-кишечного тракта человека.

**Ключевые слова:** энтеросорбенты, яблочный жом, тяжелые металлы, кислотность среды, пектин.

**Abstract.** The article presents research results of the apple pulp sorption capacity to certain heavy-metal ions under pH values specific for different sections of human gastro-intestinal tract.

**Keywords:** enterosorbents, apple pulp, heavy metals, surrounding acidity, pectin.

В настоящее время терапия энтеросорбентами представляет собой актуальное, быстроразвивающееся направление в медицинской практике. Задача освобождения организма от токсических веществ, которые оказались в желудочно-кишечном тракте человека, усложняется необходимостью удаления большого числа эндо- и экзотоксинов различной природы. Литературные данные свидетельствуют о высокой детоксицирующей активности яблочного жомы в отношении ряда d-металлов [1 – 2]. Однако, при разработке новых видов энтеросорбентов необходимо оценить их свойства по отношению к веществам малой и средней молекулярной массы, избирательности поглощения, а также кислотности желудочно-кишечного тракта.

Цель работы: изучение особенностей сорбции некоторых тяжелых металлов на яблочном жоме в зависимости от кислотности среды.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся яблочный жом, полученный после переработки плодов и высушенный естественным путем.

© Рябина Е. И., Никитина Т. Н., Андреева Н. А., Зотова Е. Е., Пономарева Н. И., 2016

Сорбцию ионов свинца, меди, никеля и цинка исследовали методом ограниченного объема раствора. Ионы тяжелых металлов брали в виде солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{ZnSO}_4$ , используя реактив квалификации «х.ч.». Количественный анализ тяжелых металлов в растворе проводили титриметрическим методом [3]. Для получения изотерм сорбции в серию колб помещали навески (m) адсорбента по 1г, заливали их 0.05л (V) водного раствора соли исследуемого металла с концентрацией 0.025моль/л, приготовленного на основе 0.9% растворе NaCl ( $C_0$ ), с pH = 1 – 8 и выдерживали в течение 1 часа до достижения в каждом из растворов состояния равновесия. Для получения необходимого pH добавляли раствор соляной кислоты или гидроксида натрия. Величину pH контролировали с помощью иономера И-160 МИ. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов исследуемых металлов. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C_p$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбента (A), с учетом молярной массы извлекаемого иона тяжелого металла (M):

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V \cdot M}{m}, \text{ мг / г.}$$

Приготовление исследуемых растворов на основе 0.9% раствора NaCl при определенном значении кислотности обусловлено моделированием биологических сред (рН 2.0 соответствует среде желудка, рН 7.5 – кишечника). Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы. Установленное время достижения состояния равновесия при контакте яблочного жома с модельными растворами (1ч) приблизительно соответствует продолжительности пребывания энтеросорбента в отделах желудочно-кишечного тракта.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления характера влияния кислотности среды на сорбцию ионов тяжелых металлов яблочным жомом был исследован процесс извлечения катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в системе водный раствор соли, приготовленный на основе 0.9% раствора NaCl – яблочный жом в зависимости от рН равновесного и рассчитана сорбционная емкость сорбента (Рис. 1).

Анализ данных, полученных при изучении сорбции исследуемых тяжелых металлов яблочным жомом при рН 1 – 8 выявил ее отсутствие для всех ионов в кислой среде, т.е. в среде желудка не будет происходить адсорбции ионов металлов на яблочном жоме в отличие от кишечника. Максимальное извлечение катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  яблочным жомом наблюдается при рН равновесных растворов в области рН  $6.5 \pm 0.5$ . При рН >7 наблюдается падение сорбционной активности. Таким образом, сорбция ионов металлов на яблочном жоме при изменении рН водной фазы имеет экстремальный характер. Сложный характер функциональной зависимости сорбционной емкости яблочного жома от рН равновесных растворов, возможно, связан с изменением состояний металлов в водной фазе и сорбента.

Пектиновые вещества, содержащиеся в яблочном жоме, являются природными гетерополимерами углеводной природы, основными звеньями молекулярной цепи которых являются остатки  $\alpha\text{-D}(+)\text{-галактурановой}$  кислоты. Карбоксильные группы пектина способны к диссоциации. Константа диссоциации пектиновых веществ, являющихся полиэлектролитом, измеряется в пределах  $0.1 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4}$  [4], т.е.  $\text{p}K = 3 - 5$ . Согласно принципу Ле – Шателье, при изменении кислотности

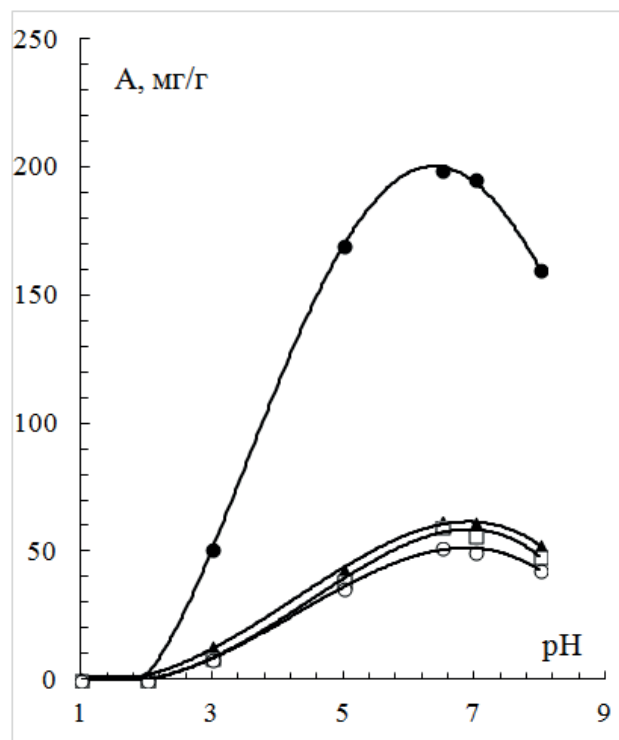


Рис. 1. Влияние рН среды на сорбционную активность яблочного жома к ионам тяжелых металлов: ● –  $\text{Pb}^{2+}$ ; ▲ –  $\text{Zn}^{2+}$ ; □ –  $\text{Cu}^{2+}$ ; ○ –  $\text{Ni}^{2+}$ .

раствора произойдет смещение равновесия: при рН < 3 в сторону уменьшения степени диссоциации кислоты, при рН > 5 – ее увеличения, т.е. большее количество карбоксильных групп получают отрицательный заряд. Это способствует увеличению комплексообразующей способности пектина за счет электростатического взаимодействия между катионами и собственными заряженными частицами, формирующимися при диссоциации первичных функциональных групп (свободных и амидированных карбоксильных групп), а также вторичных функциональных групп (свободных гидроксильных групп) в водных средах.

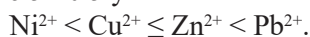
При исследовании влияния рН водной фазы на сорбцию тяжелых металлов необходимо учитывать возможность сорбции гидролизных форм ионов металлов. Согласно литературным данным [5] многие двухвалентные металлы образуют устойчивые гидроксокомплексы типа  $[\text{Me}(\text{OH})]^{+}$ ,  $[\text{Me}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Me}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Me}(\text{OH})_3]^{-}$  при рН 5 – 11. Лигандами в комплексах могут быть не только анионы гидроксила, но и молекулы воды  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Преобладающей формой в интервале рН 1 – 5 является  $\text{Me}^{2+}$ . Образование  $\text{Me}(\text{OH})_2$  возможно в зависимости от природы металла при рН > 7 – 8.

В условиях наших исследований термодинамически устойчивой ионной формой металлов в области  $\text{pH} = 2 - 7.5$ , согласно диаграммам Пурбе [5], могут быть только  $\text{Me}^{2+}$  или  $[\text{Me}(\text{OH})]^+$  соответственно.

Таким образом, при низких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \leq 2$ ) карбоксильные группы пектина находятся в протонированном состоянии, и ионы  $\text{Me}^{2+}$  практически не сорбируются. По мере увеличения  $\text{pH}$  ионы металлов извлекаются по ионообменному механизму благодаря переходу карбоксильных групп в диссоциированную форму. При более высоких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} > 5$ ) происходит изменение состояния ионов металлов в растворе, в результате чего меняется и механизм их сорбции. В растворе образуются положительно заряженные коллоидные агрегаты гидроксидов металлов, которые адсорбируются на отрицательно заряженных волокнах яблочного жома, способствуя росту сорбции. Однако, при  $\text{pH}$  выше 7, устойчивость золь падает, что приблизительно совпадает, согласно диаграммам Пурбе, для исследуемых катионов с началом образования гидроксидов металлов в растворе, и приводит к уменьшению сорбции.

Таким образом, при значениях  $\text{pH}$  среды от 5 до 7 достигаются максимальные значения сорбционной емкости яблочного жома по отношению к ионам металлов, так как с одной стороны, карбоксильные группы пектина находятся в диссоциированной, карбоксилатной форме и являются активными в сорбционном отношении, с другой стороны, ионы металлов присутствуют в растворе в состоянии  $\text{Me}^{2+}$  или  $[\text{Me}(\text{OH})]^+$ , в котором они эффективно связываются с сорбентом, а образование гидроксидов металлов еще незначительно.

Исходя из полученных данных (Рис. 1), установлено, что максимальное извлечение ионов при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$  увеличивается в ряду:



Увеличение адсорбционной активности от  $\text{Ni}^{2+}$  к  $\text{Pb}^{2+}$  возможно обусловлено некоторым различием в ионных радиусах катионов, их гидроксо- и аквакомплексов, а также в их общей реакционной способности по отношению к органическим веществам яблочного жома. Однако указанные предположения требуют более глубокого обоснования и изучения.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что зависимость сорбционной активности яблочного жома от кислотности водной фазы в присутствии натрия хлорида имеет экстремальный характер с максимумом при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$ .

2. Установлено, что при  $\text{pH} = 2$  (моделирование кислой среды желудка), ионы  $\text{Me}^{2+}$  не сорбируются на яблочном жоме, т.к. карбоксильные группы пектина находятся в протонированном состоянии.

3. Установлено, что при  $\text{pH} = 7.5$  (моделирование щелочной среды кишечника), происходит эффективное связывание исследуемых ионов тяжелых металлов с яблочным жомом, т.к. карбоксильные группы пектина находятся в диссоциированной (карбоксилатной форме), при этом образование гидроксидов металлов еще невозможно или незначительно.

4. Максимальное извлечение ионов яблочным жомом при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$  увеличивается в ряду:  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \leq \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябина Е.И. Сорбционная активность яблочного жома по отношению к ионам цинка, меди и никеля / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева, Н.А. Андреева // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2015. — Т.18, №2. — С.80-84.

2. Рябина Е.И. Изучение адсорбционной активности энтеросорбентов различной природы по отношению к катионам свинца / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Вестник ВГУ, Серия «Химия. Биология. Фармация». — 2016. — №.1 — С. 21 – 24.

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю. Григорьева. — М.: ГЭОТАР — Медиа, 2012. — 368 с. : ил.

4. Никитчина Т.И. Исследование технологических свойств биологически модифицированных пектиновых веществ / Т.И. Никитчина // Технологический аудит и резервы производства. — 2015. — Т.2, №4. — С. 34-39.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд.-6-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1989. — 448 с.: ил.

*Рябинина Е. И., Никитина Т. Н., Андреева Н. А., Зотова Е. Е., Пономарева Н. И.*

*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко*

*Рябинина Е. И., кандидат химических наук, доцент кафедры химии*

*Тел. (4732) 53-14-79*

*E-mail: ryabinina68@mail.ru*

*Voronezh State Medical University named after N.N.Burdenko*

*Ryabinina E. I., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of chemistry*

*Ph.: (473)253-14-79*

*E-mail: ryabinina68@mail.ru,*

*Никитина Т. Н., кандидат химических наук, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии*

*E-mail: ilyushina\_t@mail.ru*

*Nikitina T. N., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology*

*E-mail: ilyushina\_t@mail.ru*

*Андреева Н. А., студентка фармацевтического факультета*

*E-mail: natalian2304@gmail.com*

*Andreeva N. A., student of pharmaceutical faculty*

*E-mail: natalian2304@gmail.com*

*Зотова Е. Е., кандидат химических наук, доцент кафедры химии*

*Тел. (4732) 53-14-79*

*Zotova E. E., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of chemistry*

*Ph.: (473)253-14-79*

*Пonomарева Н. И., доктор химических наук, профессор, зав. кафедры химии*

*Тел. (4732) 53-14-69*

*Ponomareva N. I., Ph.D. (Chemistry), Full Professor, head of chemistry dept. of*

*Ph.: (473)253-14-69*

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА МЕТОДИК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕРМАНИЯ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ ЭКСТРАКЦИОННЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ В УГЛЯХ И ПРОДУКТАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

Т. Н. Симонова, А. Н. Федотов

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет»

Поступила в редакцию 09.06.2016 г.

**Аннотация.** Предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в присутствии цетилтриметиламмоний бромидом с предварительной экстракцией хлорида германия смесью гексана с вазелиновым маслом. В соответствии с принципами «зеленой экстракции» проведено сравнение предложенной методики со стандартной на основе экстракции четыреххлористым углеродом. По сравнению со стандартной методикой наблюдается повышение сходимости, чувствительности, сокращается время определения германия. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.04, время определения – 30 мин. Показана возможность регенерации экстрагента с целью многократного использования его для определения германия. Методика апробирована на углях, угольной золе, золошлаковых уносах.

**Ключевые слова:** жидкостная экстракция; германий; спектрофотометрия; фенилфлуорон.

**Abstract.** The alternative method for germanium spectrophotometric determination with phenylfluorone in the presence of cetyltrimethylammonium bromide after germanium chloride preliminary extraction by hexane - petrolatum oil mixture was proposed. According to “green extraction” principles the comparison of proposed technique with standard one based on carbon tetrachloride extraction was carried out. The repeatability and sensitivity improvements were observed; the germanium determination duration was shortened. The relative standard deviation doesn't exceed 0.04; the technique duration is 30 min. The possibility of extractant regeneration for its multiple using was shown. The technique was approved on coal, coal ash.

**Keywords:** solvent extraction; germanium; spectrophotometry; phenylfluorone.

Определение содержания германия в углях и продуктах их переработки является важной аналитической задачей для системы контроля качества технологических процессов извлечения аналита в горнодобывающей, коксохимической и других видах промышленности [1-4]. Часто определение германия наиболее распространенными методами спектрофотометрии, атомной абсорбции проводят после предварительного экстракционного отделения его в виде  $\text{GeCl}_4$  [1, 3-9]. В качестве арбитражного метода государственный стандарт на угли рекомендует спектрофотометрический метод с фенилфлуороном с использованием в качестве экстрагента токсичного четыреххлористого углерода в 9 М  $\text{HCl}$  [8]. В соответствии с принципами «зеленой экстракции» снижение

опасности экстрагентов представляет интерес для аналитических лабораторий [10, 11]. Нами показана эффективность применения малоопасного экстрагента смеси гексан - вазелиновое масло для экстракционного извлечения  $\text{GeCl}_4$  с последующим спектрофотометрическим определением с фенилфлуороном в руде и золе углей [12]. Применение высаливателя  $\text{LiCl}$  позволяет извлекать германий из менее агрессивной среды – 2 М  $\text{HCl}$  [12]. Выбор спектрофотометрического метода был обусловлен экономичностью, простым аппаратным оформлением, точностью [3, 4].

Цель настоящей работы – усовершенствование альтернативной методики спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном на основе малоопасного экстрагента гексан - вазелиновое масло и сравнение ее со стандартной методикой на основе четыреххлористого углеро-

да. Кроме того, была поставлена задача изучения возможности многократного использования предложенного экстрагента после регенерации для определения германия в углях, золе углей, золошлаковых уносах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали гексан, хлорид лития, соляную и азотную кислоту квалификации х.ч., фенилфлуорон, гидроксид натрия, четыреххлористый углерод, цетилтриметиламмоний бромид, гидроксилламин солянокислый, фтористоводородную и фосфорную кислоту квалификации ч.д.а., вазелиновое масло, аскорбиновую кислоту и этиловый спирт квалификации фарм. Стандартный раствор германия (0.1000 мг/мл) готовили растворением 0.1440 г диоксида германия квалификации х.ч. в 20 мл воды, содержащей 0.5 мл 1 М гидроксида натрия, при нагревании на водяной бане. После полного растворения к раствору добавляли 0.2 мл 6 М соляной кислоты, перемешивали, содержащее количество переносили в мерную колбу на 1 л и доводили до метки дистиллированной водой. Растворы с меньшей концентрацией германия готовили разбавлением стандартного раствора до необходимой концентрации дистиллированной водой в день эксперимента. Раствор фенилфлуорона (0.001 М) готовили растворением 0.1600 г препарата в 200 мл этанола с добавлением 2 мл концентрированной соляной кислоты. После полного растворения раствор количественно переносили в мерную колбу на 500 мл и доводили этанолом до метки. Растворы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) с массовой долей 0.9% и аскорбиновой кислоты с массовой долей 10% готовили растворением навески реактива в дистиллированной воде. Раствор солянокислого гидроксилламина с массовой долей 2% готовили растворением навески реактива в 9 М HCl. Экстракционное распределение германия изучали по методике, приведенной в работе [12]. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для селективного извлечения  $GeCl_4$  из солянокислых сред используются различные неполярные органические растворители [1, 2, 13]. С учетом токсичности и летучести органические растворители можно расположить в ряд: хлороформ > бензол  $\geq$  четыреххлористый углерод > толуол > гексан [14]. Наименее опасным экстрагентом яв-

ляется гексан, имеющий низкую растворимость в воде (0.02%). Использование гексана в смеси с вазелиновым маслом снижает его летучесть. Проведено сравнение стандартного экстрагента  $CCl_4$  и предложенного гексан - вазелиновое масло при различных соотношениях компонентов в смеси по степени извлечения германия (табл.1). Исследования проводили в оптимальных условиях экстракции  $GeCl_4$  для неполярных растворителей (9.3 М HCl в водной фазе), а также из 2 М HCl в присутствии LiCl для предложенного экстрагента. Из табл. 1 видно, что по экстракционной способности смесь гексан-вазелиновое масло не уступает четыреххлористому углероду. В отличие от четыреххлористого углерода полное извлечение германия из среды 9.3 М HCl предложенным экстрагентом достигается при однократном контакте фаз. Смесь гексан - вазелиновое масло с соотношением компонентов 2:1 обеспечивает практически полное извлечение германия ( $R > 99\%$ ), как из 9.3 М HCl, так и из 2 М HCl в присутствии LiCl, быстрое расслаивание фаз проходит в течение 1 мин. Данный экстрагент был положен в основу усовершенствования методики определения германия с фенилфлуороном.

Таблица 1

Извлечение германия гексаном, вазелиновым маслом и четыреххлористым углеродом.  $C(HCl) = 9.3 M$ ,  $C(Ge^{4+}) = 1.38 \cdot 10^{-4} M$

Экстрагент	R, %	Время расслаивания фаз, мин
Гексан	99.5	1
Вазелиновое масло	65.6 (88.5)*	15
Смесь гексан-вазелиновое масло при соотношении компонентов	1:1	99.3
	2:1	99.4
	2:1	99.5**
	3:1	99.3
	4:1	99.5
Четыреххлористый углерод	96.8 (99.7)*	2

\* двукратный контакт фаз

\*\* экстракция из 2 М HCl в присутствии LiCl

Для разработки альтернативной комбинированной методики определения германия с фенилфлуороном на основе предложенного экстрагента проведены исследования по улучшению метрологических характеристик методики, предложенной в работе [12]. С целью повышения чувствительности и воспроизводимости спектрофотометри-



ческого определения германия в реэкстракте использовали фенилфлуорон в присутствии ЦТАБ. Известно, что ЦТАБ увеличивает чувствительность определения германия с фенилфлуороном за счет образования тройного комплекса [3, 4]. Предварительные исследования показали, что при замене желатина на ЦТАБ среднее значение кажущегося молярного коэффициента поглощения повышается в 3 раза ( $\epsilon = 1.7 \cdot 10^5$ ), что совпадает с литературными данными [3]. При этом в 6 раз сокращается время образования комплекса, повышается сходимостъ определения германия в угле, угольной золе,  $S_r = 0.015 - 0.036$ , в отличие от фотометрического определения в присутствии желатина после экстракции  $CCl_4$ ,  $S_r = 0.054 - 0.11$ . Оценку правильности методики проводили сравнением со стандартной методикой и методом «введено-найденно» (табл. 2, 3). На основании проведенных исследований предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия в углях, золе углей, золошлаковых уносах.

#### Определение германия в углях, угольной золе, золошлаковых уносах

Навеску пробы угля 1-3 г или пробы золошлакового уноса 0.1-0.2 г предварительно озоляли в соответствии с методикой [10]. Остаток после озоления или навеску тонкоизмельченной пробы угольной золы 0.1-0.2 г количественно переносят в платиновый тигель и проводят кислотное разложение в соответствии с работой [1]. Прибавляют 5 мл HF, выдерживают 15 мин, и добавляют по 5 мл  $HNO_3$  и  $H_3PO_4$ . После окончания реакции

содержимое тигля выпаривают до сиропообразного состояния. Прибавляют 10 мл дистиллированной воды и выпаривают до сиропообразного состояния. Операцию повторяют 3 раза до полного удаления азотной кислоты. Остаток переносят в делительную воронку при помощи 25 мл 6 М HCl, прибавляют 40 мл 12 М LiCl (или HCl) и экстрагируют 10 мл смеси гексан-вазелиновое масло 2:1 в течение 2 мин. После расслаивания водную фазу отбрасывают, а экстракт промывают в течение 1 мин 10 мл 2% раствора солянокислого гидросиламина в 9 М HCl, затем 10 мл 9 М HCl. Германий из экстракта реэкстрагируют 10 мл дистиллированной воды в течение 2 мин. Экстракт промывают 5 мл дистиллированной воды. Объединенную водную фазу помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 0.1 мл HCl и доводят водой до метки. В случае высоких содержаний германия раствор разбавляют. Для спектрофотометрического определения отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 0.5-5 мкг германия, переносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, доводят водой объем до 10 мл, прибавляют 2 мл 10% раствора аскорбиновой кислоты, 3 мл HCl, 2 мл 0.9% раствора ЦТАБ и перемешивают. После чего добавляют 2 мл 0.001 М раствора фенилфлуорона, доводят водой до метки и перемешивают. Растворы выдерживают 5 мин и измеряют оптическую плотность растворов при длине волны 507 нм относительно раствора сравнения. Содержание германия определяют по градуировочному графику, проведенному через все стадии анализа.

Таблица 2

Спектрофотометрическое определение германия в каменном угле и угольной золе с фенилфлуороном ( $n=6$ ;  $P=0.95$ )

Объект анализа	Найдено, %			
	Предлагаемым методом		Стандартным методом [8]	
	$C \pm \delta$	$S_r$	$C \pm \delta$	$S_r$
Каменный уголь марка «Д»	$(5.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.021	$(5.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	0.060
Антрацит марка «А»	$(1.17 \pm 0.04) \cdot 10^{-4}$	0.036	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}$	0.11
Угольная зола	$(8.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$	0.015	$(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$	0.054

Таблица 3

Правильность спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в золошлаковом уносе ( $n=6$ ;  $P=0.95$ )

Объект анализа	Введено	Найдено	$S_r$
	%		
Золошлаковый унос ТЭС	-	$0.123 \pm 0.003$	0.020
	0.100	$0.222 \pm 0.002$	0.010

Таблица 4

Спектрофотометрическое определение германия с фенилфлуороном в модельном растворе угольной золы с применением регенерированного экстрагента ( $n=6$ ;  $P=0.95$ )

Ведено мкг	Найдено	$S_r$	Количество циклов использования экс- трагента
5.0	5.0±0.1	0.027	1
	5.0±0.1	0.025	5
	5.0±0.1	0.018	10
	5.0±0.1	0.023	20

В качестве реэкстрагента германия, как и для  $CCl_4$ , нами применена дистиллированная вода при соотношении фаз 1:1. Процесс реэкстракции полностью протекает за одну стадию ( $R>99\%$ ), экстракционное равновесие достигается за 2 мин. Органическая и водная фаза прозрачны, в отличие от экстракционной системы с  $CCl_4$ . Предложенный экстрагент полностью регенерируется за счет низкой растворимости смеси гексана с вазелиновым маслом в воде. Изучена возможность многократного использования регенерированного экстрагента для определения германия с фенилфлуороном в присутствии ЦТАБ. На примере модельного раствора угольной золы показано, что использование регенерированного экстрагента обеспечивает правильность и сходимост ь определения германия (табл. 4).

Результаты сравнения предложенной и стандартной методик представлены в табл. 5. Альтернативная методика имеет ряд преимуществ: исключается использование токсичного  $CCl_4$ , в 3 раза сокращается объем экстрагента, повышается сходимост ь определений, время определения сокращается в 2.5 раза за счет применения ЦТАБ и сокращения количества стадий при отделении германия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена альтернативная методика спектрофотометрического определения германия с фенилфлуороном в присутствии ЦТАБ на основе экстракционного отделения смесью гексан

- вазелиновое масло. Методика отличается от стандартной экономичностью, экспрессностью, сходимостью, экологической безопасностью и апробирована на угле, угольной золе, золошлаковом уносе. Показана возможность многократного использования регенерированного экстрагента для определения германия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия / В.А. Назаренко. — М.: Наука, 1973. — 263 с.
2. Тананаев И. В. Химия германия / И. В. Тананаев, М. Я. Шпирт. — М.: Химия, 1967. — 452 с.
3. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. — М.: Бинум лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
4. Donaldson E.M. Spectrophotometric determination of germanium in ores, concentrates, zinc-processing products and related materials

Таблица 5

Характеристики методик спектрофотометрического определения германия в углях с предварительным экстракционным отделением от основы

Характеристика методики	Методика-аналог с использованием $CCl_4$ [8]	Предложенная методика
Операции, предусмотренные методикой	Двукратная экстракция.	Однократная экстракция.
Факторы опасности	Применение $CCl_4$ (ПДКр.з. = 20 мг/м <sup>3</sup> , второй класс опасности). Извлечение германия проводят концентрированной 9 М HCl.	Применение гексана в смеси с нелетучим вазелиновым маслом (ПДКр.з. = 300 мг/м <sup>3</sup> , четвертый класс опасности). Извлечение может проводиться из менее концентрированных растворов соляной кислоты ( $C(HCl) \geq 2$ М) в присутствии высаливателя.
Экономичность	Объем используемого экстрагента – 30 мл.	Объем используемого экстрагента – 10 мл. Предложена методика регенерации для многократного использования экстрагента.
Время выполнения	Отделение и определение германия – 75 мин.	Отделение и определение германия – 30 мин.
$S_r$	0.054 – 0.11	0.015 – 0.036

with phenylfluorone and cetyltrimethylammonium bromide after separation by iron collection and heptane extraction of germanium tetrachloride / E. M. Donaldson // *Talanta*. — 1984. — V.31, №11. — P. 997-1004.

5. Electrothermal atomic absorption spectrophotometric determination of germanium in soils using ultrasound-assisted leaching / I. Lopez-Garcia [et al.] // *Anal. Chim. Acta*. — 2005. — V. 531. — P.125-129.

6. Флотоционно-фотометрическое определение германия в промышленных материалах / Г.В. Флянтикова [и др.] // *Ж. аналит. химии*. — 1977. — Т.32, № 6. — С. 1028-1030.

7. Extraction-spectrophotometric determination of germanium with phenylphluorone in N,N – dimethylformamide / J. Aznarez [et al.] // *Analyst*. — 1985. — V.110, №5. — P. 747-749.

8. ГОСТ 10175-75. Угли бурые, каменные, антрациты, углистые аргиллиты и алевролиты. Метод определения содержания германия. — Введ. 1976-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1981. — 14 с.

9. ГОСТ 14047.13-78. Концентраты свинцовые. Фотометрический метод определения германия. — Введ. 1980-01-01. — М.: Изд-во стандартов, 1985. — 7 с.

10. Anastas P.T. *Green Chemistry: Theory and Practice* / P.T. Anastas, J.C. Warner. — New York: Oxford University Press, 1998. — 144 p.

11. Armenta S. The role of green extraction techniques in Green Analytical Chemistry / S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardia // *Trends in Anal. Chem.* — 2015. — V.71, №9. — P. 2-8.

12. Симонова Т.Н. Снижение опасности экстрагента при экстракционном концентрировании и определении германия с фенилфлуороном / Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов, А.Ю. Каплун // *Вопр. хим. и хим. технол.* — 2012. — №3. — С. 88-90.

13. Золотов Ю.А. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Ю.А. Золотов, Б.З. Иофа, Л.К. Чучалин. — М.: Наука, 1973. — 379 с.

14. Вредные химические вещества. Углеводороды, галогенпроизводные углеводородов: справочник / под ред. В.А. Филова. — Л.: Химия, 1990. — 732 с.

ГОУ ВПО «Донецкий национальный университет» г. Донецк

Симонова Т. Н., кандидат химических наук,  
доцент кафедры аналитической химии

E-mail: [simonovtn@yandex.ru](mailto:simonovtn@yandex.ru)

Федотов А. Н., научный сотрудник кафедры  
аналитической химии

E-mail: [f-a-n@i.ua](mailto:f-a-n@i.ua)

SEI HPE «Donetsk State University»

Simonova T. N., Ph.D. in Chemistry, Docent of  
analytical chemistry department

E-mail: [simonovtn@yandex.ru](mailto:simonovtn@yandex.ru)

Fedotov A. N., researcher of analytical chemistry  
department

E-mail: [f-a-n@i.ua](mailto:f-a-n@i.ua)

## ЭКСТРАКЦИОННО-АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

П. Т. Суханов<sup>1</sup>, Е. В. Чурилина<sup>1</sup>, Г. В. Шаталов<sup>2</sup>, А. Н. Ильин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 14.06.2016 г.

**Аннотация.** Разработан способ определения фенола, танина и галловой кислоты в концентрате амперометрическим методом. Для получения концентратов фенолов применены водорастворимые сополимеры на основе циклических N-виниламидов. Эти высокомолекулярные соединения характеризуются высокой гидрофильностью, комплексообразующей способностью, нетоксичны. Полимеры получены методом радикальной сополимеризации N-винилкапролактама с N-винилпирролидоном в растворе этанола. Наиболее эффективным экстрагентом является сополимер, содержащий 0.69 мол. доли N-винилкапролактама. Максимальная степень извлечения фенолов полимерами достигается при pH 3. Концентраты анализировали на приборе «ЦветЯуза-01-АА» с амперометрическим детектором. Правильность способа проверяли методом «введено-найдено». Способ апробирован на примере анализа зеленого чая.

**Ключевые слова:** фенол, танин, галловая кислота, амперометрическое детектирование, экстракция, водорастворимый сополимер.

**Abstract.** The technique of determination of phenol, tannin and gallic acid in the concentrate by means of amperometric method was devised. Water-soluble copolymers based on cyclic N-vinylamides have been applied for obtaining of concentrates of phenols. These high-molecular compounds are characterized by high hydrophilicity and complexing ability, are not toxic. The polymers were synthesized by free radical copolymerization of N-vinylcaprolactam and N-vinylpyrrolidone in ethanol in the presence of dinitrile of azobisisobutyric acid (initiator). The most effective extractant is a copolymer containing 0.69 mol. of the parts of N-vinylcaprolactam. The maximum degree of extraction of phenols by the polymers is achieved at pH 3. The concentrates were analyzed by on the device “Colour Jauza-01-AA” with amperometric detector. The accuracy of the determination results was assessed by the method “introduced-found”. The method was tested for real samples on the example of analysis of green tea.

**Keywords:** phenol, tannin, gallic acid, amperometric detection, extraction, water-soluble copolymer.

Танин (ТН) и галловая кислота (ГК) – природные полифенолы, содержащиеся в различных частях растений, пищевых и фармацевтических продуктах, характеризующихся дубильными и антиоксидантными свойствами. Избыточное содержание свободных радикалов в организме способствует возникновению различных заболеваний. Антиоксиданты являются биологически активными веществами, которые, связывая свободные радикалы, препятствуют увеличению активности

процессов свободно-радикального окисления и образования нежелательных продуктов окисления в организме. Определение антиоксидантов в различных продуктах питания и лекарственных травах представляет практический интерес.

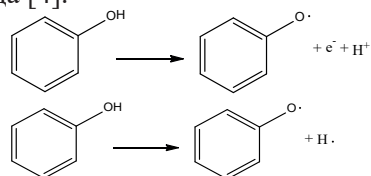
Фенол (Ф) – применяется в технологических процессах органического синтеза и относится к опасным, промышленным токсикантам.

Для определения микроколичеств фенолов в водных растворах применяется предварительное концентрирование водорастворимыми полимерами на основе N-виниламидов

[1]. Наиболее эффективным экстрагентом является сополимер N-винилпирролидона (**ВП**) и N-винилкапролактама (**ВК**), содержащий 0.69 мол. доли **ВК** [2].

Для анализа полимерных концентратов применяют различные физические и физико-химические методы анализа. В литературе отсутствуют способы определения фенолов в водно-полимерных растворах методом амперометрии. Для анализа целесообразно применять амперометрический детектор (АД) «ЦветЯуза-01-АА» (НПО «Химвавтоматика», Россия) [3].

Амперометрическое определение фенолов в концентратах основано на электрохимическом окислении гидроксильных групп бензольного кольца на индикаторном электроде из стеклоуглерода [4].



При этом электрический ток возрастает при постоянном приложенном потенциале. От выбора приложенного потенциала зависит площадь пика на амперограмме, а регистрируемое изменение тока, протекающего через ячейку, – от концентрации фенола.

Цель работы состояла в разработке способа определения фенола, танина и галловой кислоты в концентрате на основе сополимера **ВП – ВК** амперометрическим методом.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Полимерный экстрагент получали методом радикальной сополимеризации **ВК** с **ВП** в растворе этанола по известной методике [5], его состав устанавливали ИК-спектроскопически (Фурье спектрометр Bruker Vertex 70).

Образование водно-полимерной фазы достигается введением в водные растворы фенолов с известными концентрациями сульфата аммония (ЧДА) до насыщения. Для обеспечения нахождения фенолов в молекулярной форме анализируемый раствор подкисляли хлороводородной кислотой до pH ≈ 3 [5]. К 10 см<sup>3</sup> полученного раствора добавляли 1 см<sup>3</sup> 2 % мас. раствора сополимера **ВП – ВК**. Фенолы экстрагировали до достижения межфазного равновесия. После расслаивания водно-полимерной и водно-солевой фаз концентрат отделяли фильтрованием.

Концентрат растворяли в 1 см<sup>3</sup> ацетона. Отбирали 1 см<sup>3</sup> полученного раствора и вводили в петлю-

дозатор анализатора. Результат анализа выводится на компьютере в качестве амперограммы. Расчет массовой концентрации фенолов проводится автоматически при среднеквадратичном отклонении показаний прибора не более 5 %. Перед вводом пробы детектор градуировали по стандартным растворам кверцетина при потенциале 1.4 В [3].

Сигналы на амперограмме ацетоновых растворов сополимера практически отсутствуют (менее 1300 нАс), но, тем не менее, они учитывались при расчете содержания фенолов (рис. 1).

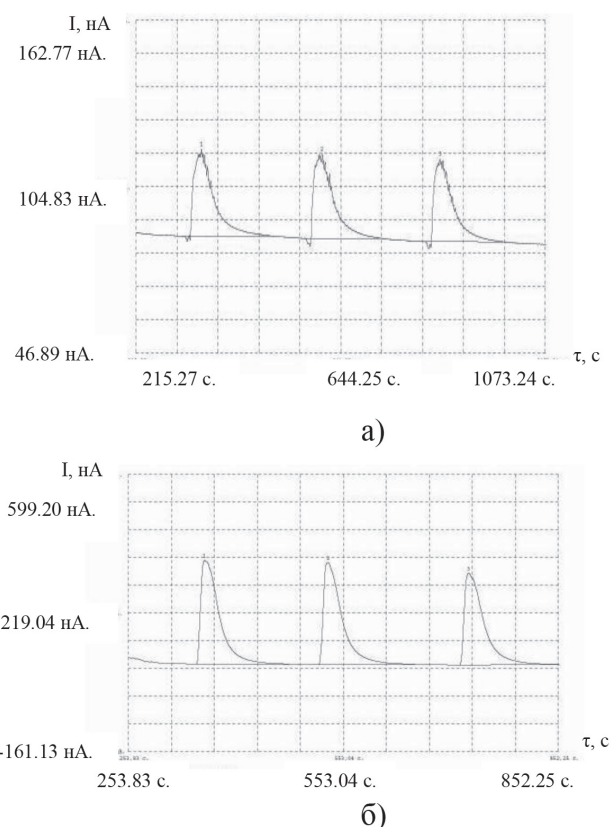


Рис. 1. Сигналы детектора «Цвет Яуза-01-АА», зарегистрированные при трех последовательных изменениях: а) раствор ацетон-сополимер, б) ацетон-сополимер-танин.

Содержание фенолов устанавливали по площади пика амперограммы. Результат получали из расчета среднего значения из 3–5 последовательных измерений.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Количество фенолов в пробе устанавливали по градуировочным графикам, построенным по стандартным растворам, в координатах: содержание (x) – площадь пика (y). Для построения градуировочных графиков готовили серию растворов с содержанием фенолов в интервале концентраций

Таблица 1.

Уравнения градуировочных графиков

Фенол	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции, $r^2$	Диапазон концентраций (мг/см <sup>3</sup> )	Предел обнаружения (мкг/см <sup>3</sup> )
ТН	$y = 31.8 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9949	0.01 – 0.10	3
ГК	$y = 273 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9880	0.001 – 0.010	0.8
Ф	$y = 66.8 \cdot 10^3 x + (120 \pm 20)$	0.9694	0.01 – 0.05	11

Таблица 2.

Определение фенолов водных растворах ( $n=3, P = 0.95$ )

Фенолы	Введено, мг · 10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	Дистиллированная вода		Водопроводная вода		Вода реки Дон	
		Найдено, мг · 10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мг · 10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мг · 10 <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	$s_r$
ТН	5.00	4.83±0.32	0.08	4.76±0.26	0.07	4.92±0.38	0.10
ГК	50.0	47.6±4.1	0.09	46.2±4.3	0.09	48.4±3.1	0.09
Ф	50.0	48.7±2.1	0.09	47.1±4.8	0.10	51.4±2.6	0.09

0.001 – 0.1 мг/см<sup>3</sup>. Градуировочные графики описываются уравнениями прямых с коэффициентами корреляции 0.960 – 0.995 (табл. 1).

Предел обнаружения рассчитывали по формуле [6]:

$$C_{min} = 3S_0 / S, \quad (1)$$

где  $S$  – тангенс угла наклона градуировочного графика;  $s_0$  – стандартное отклонение фонового сигнала.

Правильность способа устанавливали методом введено-найденно (табл. 2).

Помимо определения индивидуальных веществ, возможно определение общего количества фенолов. Суммарное содержание фенолов, обладающих антиоксидантной активностью, представляет практический интерес для сравнения антиоксидантных свойств продуктов питания. Общее количество антиоксидантов выражается величиной суммарного содержания антиоксидантов (ССА).

В реальных объектах ССА оценивали по величине антиоксидантной активности (АОА, мг/г), которую рассчитывали по формуле [7]:

$$АОА = \frac{C_A \cdot V \cdot N}{m \cdot 1000}, \quad (2)$$

где  $C$  – значение антиоксидантной активности кверцетина, соответствующее его концентрации по градуировочному графику, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;  $m$  – навеска анализируемого вещества, г;  $N$  – разбавление анализируемого образца.

Способ экстракционно-амперометрического определения ССА в реальных объектах апробирован на примере анализа 3 сортов зеленого чая: к 1.500 г анализируемого образца чая добавляли

100 см<sup>3</sup> воды, нагревали на водяной бане с обратным холодильником в течение 20 мин [8]. Далее процедуру проводили аналогично анализу модельных растворов.

Суммарное содержание устанавливали по градуировочному графику: содержание кверцетина ( $x$ ) – площадь пика ( $y$ ):

$$y = 0.0006x - 0.214 \quad (3)$$

Таблица 3.

Суммарное содержание антиоксидантов в чае ( $n=3, P = 0.95$ ).

Наименование чая	ССА мг/г
Ahmad Green Tea	48.4±3.9
Basilur, White moon green tea	45.2±3.4
Tess Style	37.4±3.1

В табл. 3 представлены результаты ССА чая китайского производства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанный способ определения фенолов характеризуется высокой селективностью, чувствительностью, экспрессностью получения результатов измерения (10-15 мин), исключает мешающее влияние растворителя и полимера. Стадия пробоподготовки отличается отсутствием вредодействующих органических растворителей за счет применения водорастворимых полимеров на основе циклических N-виниламидов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свойства водных растворов термочувствительных сополимеров N-винилкапролактама

с N-винилпирролидоном / Е.В. Чурилина [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2010. — Т. 12, № 4. — С. 411-414.

2. Экстракция танина, галловой кислоты и пирогаллола из водных сред водорастворимыми полимерами и их определение в концентратах методом тонкослойной хроматографии / П.Т. Суханов [и др.] // Аналитика и контроль. — 2015. — Т. 19, № 3. — С. 268-273.

3. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках / А.Я. Яшин // Российский химический журнал (Журнал Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). — 2008. — Т.1, № 2. — С. 130–135.

4. Федина А.П. Определение антиоксидантов в продуктах растительного происхождения амперометрическим методом / А.П. Федина, А.Я.

Яшин, Н.И. Черноусова // Химия растительного сырья. — 2010. — № 2. — С. 91-97.

5. Экстракционные и сорбционные способы выделения фенолов из водных сред полимерами на основе N-виниламидов / Е.В. Чурилина [и др.] // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2012. — № 2. — С. 101-105.

6. Гармаш А.В. Метрологические основы аналитической химии / А.В. Гармаш, Н.М. Сорокина — М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. — 47 с.

7. Рябина Е.И. Танины чая и травяных экстрактов: природа, содержание, активность / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Вестник ВГУ. Сер.: Химия. Биология. Фармация. — 2014. — № 4. — С. 47-51.

8. Рябина Е.И. Исследование процесса экстракции таннидов из MELISSA OFFICINALIS L. / Е.И. Рябина // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2009. — Т.12, №1. — С. 78-85.

*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

*Суханов П. Т., доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии*

*Тел.: (473) 255-53-07*

*E-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

*Чурилина Е. В., кандидат химических наук, доцент кафедры химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров*

*Тел.: (473) 249-92-37*

*E-mail: cdv2311@yandex.ru*

*Ильин А. Н., аспирант кафедры физической и аналитической химии*

*Тел.: 8 (951) 547-61-14*

*E-mail: santilla88@gmail.com*

*Воронежский государственный университет*

*Шаталов Г. В., доктор химических наук, профессор кафедры химии высокомолекулярных соединений и коллоидов*

*Тел.: (473) 22-08-956*

*E-mail: chhmi158@chem.vsu.ru*

*Voronezh State University of Engineering Technologies*

*Sukhanov P. T., Ph.D (Chemistry), Full Professor, department of physical and analytical chemistry*

*Ph.: (473) 255-07-62*

*E-mail: pavel.suhanov@mail.ru*

*Churilina Elena V., Ph.D (chemistry), associate professor, department of Chemistry and Chemical Technology of organic compounds and polymer processing*

*Ph.: (473) 249-92-37*

*E-mail: cdv2311@yandex.ru*

*Il'yin A. N., postgraduate student, department of physical and analytical chemistry*

*Ph.: 8 (951) 547-61-14*

*E-mail: santilla88@gmail.com*

*Voronezh State University*

*Shatalov G. V., Ph.D (chemistry), Full Professor, department of chemistry of high molecular compounds and colloids*

*Ph.:(473) 22-08-956*

*E-mail: chhmi158@chem.vsu.ru*

### К ФЛОРЕ ПРИРОДНО-КУЛЬТУРНОГО КОМПЛЕКСА «ДИВНОГОРЬЕ» (ВОРОНЕЖСКАЯ ОБЛАСТЬ)

В. А. Агафонов<sup>1</sup>, Е. С. Казьмина<sup>1</sup>, Б. К. Ганнибал<sup>2</sup>, И. Н. Шилова<sup>3</sup>, Т. Н. Чернышова<sup>1</sup>

1- Воронежский государственный университет

2- Ботанический институт им. В.Л. Комарова РАН

3- Природный, архитектурно-археологический музей-заповедник «Дивногорье»

Поступила в редакцию 22.06.2016 г.

**Аннотация.** В статье приводятся дополнительные материалы к флоре объекта культурного наследия федерального значения «Природно-культурного комплекса «Дивногорье». Впервые для флоры указывается один вид из отдела *Polypodiophyta*, один – *Pinophyta*, 112 видов покрытосеменных растений из 106 родов, относящихся к 34 семействам классов *Magnoliopsida* (91 вид) и *Liliopsida* (21), из которых на федеральном и региональном уровнях охраняются 17 видов.

**Ключевые слова:** флора, аборигенные виды, адвентивные виды, Красная книга, охрана.

**Abstract.** The article considers the additional materials to the flora of an object of cultural heritage of federal importance “Natural and Cultural Complex “Divnogorye”. For the first time it was indicated one species of *Polypodiophyta*, one – of *Pinophyta* 112 species of angiosperms from 106 genera belonging to 34 families of classes *Magnoliopsida* (91 species) and *Liliopsida* (21). At this list 17 species are protected on the federal and regional levels.

**Keywords:** flora, native species, adventitious species, Red Book, protection.

В деле охраны окружающей среды в наше время с особенной остротой стоит вопрос сохранения биологического разнообразия естественных природных сообществ. В Воронежской области одним из уникальных узловых природных комплексов с богатой природной флорой является музей-заповедник «Дивногорье» [1-5]. Созданному в 1991 году Природному, архитектурно-археологическому музею-заповеднику «Дивногорье», приказом Департамента культуры и архивного дела Воронежской области № 543-ОД от 30.07.2013 года был присвоен статус объекта культурного наследия регионального значения Достопримечательного места «Природно-культурный комплекс «Дивногорье», определены новые границы и характер использования территории. Совсем недавно министерство культуры Российской Федерации приказом № 484 от 29.02.2016 г. присвоило «Природно-культурному комплексу «Дивногорье» категорию историко-культурного объекта

культурного наследия федерального значения. Исследование растительного покрова такого уникального природного комплекса Среднерусского Белогорья, безусловно, является задачей важной и неотложной.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Во время полевых сезонов 2011-2015 гг. исследования растительного покрова проводились в рамках территории современного «Природно-культурного комплекса «Дивногорье», причем особое внимание было уделено участкам достопримечательного места, ранее не входившим в состав музея-заповедника и до настоящего времени специально не исследовавшимся. Исследования проводились с использованием маршрутного и детально-маршрутного методов. Работа на маршрутах сопровождалась гербарными сборами, фотофиксацией избранных растительных объектов и записями в полевых дневниках. Также были проанализированы гербарные сборы, хранящи-



еся в гербариях Воронежского государственного университета (VOR), заповедника «Галичья гора» (VU), Московского государственного университета (MW), Ботанического института РАН (LE), Центрально-Черноземного государственного заповедника (ЦЧЗ), естественно-научной коллекции «Ботаника» музея-заповедника «Дивногорье».

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наши исследования, включавшие анализ коллекционных фондов Гербариев, позволили установить интересный факт – первым исследователем флоры Дивногорья был Антон Владимирович Думанский, известный ученый-химик, под руководством и при активном участии которого в 20-х годах прошлого столетия в Воронеже сформировалась научная школа коллоидной химии. В историческом отделе Гербария (VOR) хранятся сборы Антона Владимировича – «Воронежская губерния, Острогожский уезд, Дивногорский монастырь», датированные 21 мая и 7 июня 1914 года. Всего в фонде хранится 14 гербарных образцов, собранных А.В. Думанским во время весенней и летней экскурсий по Дивногорью: *Agropyron pectinatum* (Bieb.) Beau., *Astragalus austriacus* Jacq., *A. albicaulis* DC., *Campanula persicifolia* L., *Caragana frutex* (L.) K. Koch, *Clausia aprica* (Steph.) Korn.-Tr., *Crambe tataria* Sebeok, *Erucastrum armoracoides* (Czern. ex Turcz.) Cruchet, *E. gallicum* (Willd.) O.E. Schulz, *Erysimum canescens* Roth, *Scutellaria altissima* L., *Vincetoxicum stepposum* (Pobed.) A. et D. Love. Один сбор с пометкой «на песке на берегу Дона» не был им идентифицирован, нами этот образец определен как *Argusia sibirica* (L.) Dandy. Этот спорадично встречающийся в Воронежской области вид для исследуемой территории ранее не указывался.

В результате проведенных нами исследований в пределах современных границ Достопримечательного места, выявлен целый ряд видов растений, ранее не учтенных во флоре музея-заповедника [1,2].

Группа аборигенных видов, впервые зарегистрированных в пределах современных границ Достопримечательного места, насчитывает 86 видов покрытосеменных растений, из которых 17 охраняются на региональном и федеральном уровнях. Ниже приводится список охраняемых видов с краткой аннотацией.

*Botrychium lunaria* (L.) Sw. – в окрестностях хутора Дивногорье, меловые склоны по правому берегу реки Тихая Сосна на степном склоне се-

веро-восточной экспозиции. Внесен в Красную книгу Воронежской области [6]. Категория 1 – находящийся под угрозой исчезновения вид.

*Aconitum anthora* L. – в байрачных дубравах с разреженным древостоем в балке Толстый яр. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области. Категория 2 – сокращающийся в численности вид.

*Allium paczoskianum* Tuzson – опушка байрачной дубравы балки Толстый яр, плакорный участок степи близ могильника. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Alyssum lenense* Adams – на плато, слабо задернованных склонах. Спорадично. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Artemisia armeniaca* Lam. – по опушкам байрачных лесов в балке Толстый яр. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Bromopsis benekenii* (Lange) Holub – на опушках байрачных дубрав балки Толстый яр, по тальвегам балок Голая и Толстый яр. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Clematis lathyrifolia* Bess. ex Trautv. – в балке Толстый яр на опушках, в редколесьях, в разреженном древостое байрачных дубрав, на опушке байрачного леса в Голой балке. Спорадично, местами в большом количестве. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Delphinium duhmbergii* Huth. – на опушках и в разреженных байрачных дубравах балки Толстый яр. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 2 – сокращающийся в численности вид.

*Epipactis atrorubens* (Hoffm. ex Bernh.) Besser – нагорная дубрава в окрестностях Малых Див. Изредка. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Helianthemum cretaceum* (Rupr.) Juz. ex Dobroc. – на меловых обнажениях. Спорадично, местами в значительном количестве. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Iris arenaria* Waldst. et Kit. – по степным склонам и плато. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Koeleria sclerophylla* P.A. Smirn. – на меловых обнажениях, слабо задернованных меловых скло-

нах. Нередко. Новый вид для флоры Воронежской области. Внесен в Красную книгу России [7], категория 3 – редкий вид.

*Pulsatilla pratensis* (L.) Mill. – зарегистрирован только на опушке байрачной дубравы в балке Толстый яр. Внесен в Красные книги России и Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Salvia aethiopsis* L. – на остепненной опушке байрачного леса в балке Толстый яр. Единично. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Spiraea litwinovii* Dobroc. – по опушкам байрачных лесов в балке Толстый яр. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

*Stipa tirsia* Stev. – по склонам балки Голой. Редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 2 – сокращающийся в численности вид.

*Veratrum nigrum* L. – в байрачной дубраве балки Толстый яр. Очень редко. Внесен в Красную книгу Воронежской области, категория 3 – редкий вид.

Для охраняемых *Ephedra distachya* L. и *Matthiola fragrans* Bunge. зафиксированы новые местонахождения. Первый вид до настоящего времени был известен только на степном склоне близ могильника (Маяцкий археологический комплекс IX в.) и на слабо задернованном склоне около Больших Див, новое местонахождение находится на меловом щебнистом склоне юго-западной экспозиции в балке Голой. Локальные популяции *M. fragrans* были известны только на меловых обнажениях у малых Див. Нами вид обнаружен в трех точках на крутосклонах южной экспозиции в балке Голой и на склоне юго-западной экспозиции вершины восточного оврага урочища «Три яружки». Склоны балки Голой также стали новым местонахождением охраняемого на федеральном уровне *Stipa pulcherrima* K. Koch.

Приведем также общий перечень из 71 аборигенного вида покрытосеменных растений, не включенных в охранные списки федерального и регионального уровня, зарегистрированных на исследованной территории. **Apiaceae:** *Kadenia dubia* (Schkuhr) Lavrova & V.N. Tikhom.; **Asteraceae:** *Arctium* × *ambiguum* (Čelak.) Nyman, *Centaurea adpressa* Ledeb., *C. biebersteinii* DC., *Cirsium incanum* (S.G. Gmel.) Fisch., *C. palustre* (L.) Scop., *C. serrulatum* (M. Bieb.) Fisch., *Crepis sibirica* L., *Galatella punctata* (Waldst. et Kit.) Nees, *Lactuca*

*quercina* L., *L. saligna* L., *Pyrethrum corymbosum* (L.) Scop., *Sonchus palustris* L.; **Boraginaceae:** *Lithospermum arvense* L., *Myosotis sparsiflora* Pohl., *M. sylvatica* Ehrh. ex Hoffm.; **Brassicaceae:** *Alyssum alyssoides* (L.) L., *Arabis sagittata* (Bertol.) DC., *Erysimum marschallianum* Andr., *Rorippa brachycarpa* (C.A. Mey) Hayek; **Campanulaceae:** *Campanula bononiensis* L.; **Caryophyllaceae:** *Arenaria viscida* Hall. fil. ex Lois., *Cucubalus baccifer* L., *Moehringia trinervia* (L.) Clairv.; **Chenopodiaceae:** *Atriplex oblongifolia* Waldst. et Kit., *A. prostrata* Boucher ex DC.; *Chenopodium acerifolium* Andr., *Ch. ficifolium* Sm., *Polycnemum arvense* L.; **Cuscutaceae:** *Cuscuta approximata* Bab., *C. cesatiana* Bertol., *C. ?planiflora* Ten.; **Cyperaceae:** *Carex melanostachya* Bieb. ex Willd., *C. muricata* L.; **Euphorbiaceae:** *Euphorbia esula* L., *E. kaleniczenkii* Czern., *E. pseudagraria* P. Smirnov, *E. rossica* P. Smirnov; **Fabaceae:** *Lathyrus tuberosus* L., *Lotus stepposus* Kramina; **Fumariaceae:** *Fumaria schleicheri* Soy.; **Geraniaceae:** *Geranium sylvaticum* L.; **Lamiaceae:** *Clinopodium vulgare* L., *Lamium paczoskianum* Worosch., *Phlomis pungens* Willd., *Stachys sylvatica* L.; **Poaceae:** *Bromus mollis* L., *Dactylis polygama* Horvat., *Digitaria aegyptiaca* (Retz.) Willd., *D. sanguinalis* (L.) Scop., *Elytrigia lolioides* (Kar. et Kir.) Nevski.; **Polygonaceae:** *Polygonum neglectum* Bess., *Rumex pseudonatronatus* (Borbas) Borbas ex Murb.; **Ranunculaceae:** *Clematis recta* L.; **Rosaceae:** *Potentilla humifusa* Willd. ex Schlecht., *Rosa gorenkensis* Bess., *Spiraea crenata* L.; **Rubiaceae:** *Galium octonarum* (Klok.) Soó, *G. physocarpum* Ledeb.; **Salicaceae:** *Populus nigra* L., *Salix cinerea* L., *S. myrsinifolia* Salisb., *S. × rubens* Schrank, *S. starkeana* Willd.; **Scrophulariaceae:** *Orobanche lanuginosa* (C.A. Mey.) Greuter, *Verbascum blattaria* L., *V. densiflorum* Bertol., *V. nigrum* L., *Veronica multifida* L.; **Solanaceae:** *Solanum kitagavae* Schonb.-Ten.; **Violaceae:** *Viola montana* L., *V. tanaitica* Gross.

Довольно много адвентивных видов обнаружено в ближайших окрестностях Свято-Успенского мужского монастыря (Малые Дивы) на участках, прилегающих к захоронениям, и в местах, где ранее, вероятно, были разбиты цветники. В последнее время уход за насаждениями у могил прекращен, в связи с этим, данная территория активно зарастает. Адвентивную фракцию флоры исследованного территориального выдела можно разделить на две группы. К первой относятся виды, эргазииолипофиты - интродуценты, высаженные в естественные условия, либо на при-

родно-антропогенные местообитания и растущие там без ухода со стороны человека. Культурные, долго сохраняющиеся в местах посадки, но не дичающие виды: *Iris × hibryda* Hort, *Delphinium elatum* L., *Hosta plantaginea* (Lam.) Asch., *Papaver orientale* L., *Paeonia suffruticosa* Andrews, *Lilium sp.*, *Sedum spectabile* Boreau, старовозрастные особи *Picea pungens* Engelm.

Ко второй группе относятся виды – эргазиофиты – так называемые «беглецы из культуры», интродуценты, уходящие из мест культивирования [8]. На участках, расположенных в отдалении от захоронений, активно разрастается декоративный однолетник *Aquilegia vulgaris* L., который образует довольно большую популяцию на опушке леса. Там же встречаются немногочисленные особи *Gaillardia × hybrida* Hort. Под пологом прилегающего леса встречаются североамериканские многолетники *Solidago gigantea* Ait. и *Symphyotrichum novae-angliae* (L.) G.L. Neson. Возобновление еще одного адвентивного вида зафиксировано нами у гаража, расположенного близ кромки леса в верхней части склона над монастырем, там нами отмечен *Heliopsis helianthoides* (L.) Sweet. На обочине «меловой» дороги, ведущей к монастырю найдены *Sedum reflexum* L., *Setaria ruynocoma* (Steud.) Henrard ex Nakai, *Solanum schultesii* Oriz. На железнодорожной насыпи зарегистрированы *Setaria weinmannii* Roem. et Schult., *Oenothera oakesiana* (A.Gray) Robbins ex Wats., *Geranium sibiricum* L. Последний вид, как и *Kochia desiflora* (Moq.) Aellen, встречается у дорог и троп на территории хутора Дивногорье, у подножия степных склонов. Пока только недалеко от жилья, по огородами, обочинам дорог и троп в хуторе встречаются такие заносные виды как *Phacelia tanacetifolia* Benth., *Galinsoga parviflora* Cav. В байрачной дубраве близ с. Пески Харьковские встречен *Grossularia reclinata* (L.) Mill., в урочище Толстый яр, в лесополосах и около них, помимо *Populus nigra* L., отмечены *P. laurifolia* Ledeb., *P. deltoides* Marsh. На опушках нескольких байрачных дубрав этого урочища нами было зарегистрировано произрастание *Syringa vulgaris* L. Вид активен и образует заросли площадью 0,02 га. Вполне может быть, что своему появлению здесь сирень обязана какому-то любителю природы.

Отметим, что ранее уже опубликованы данные о находках на исследуемой территории адвентивных *Padus mahaleb* (L.) Borkh. [9], *Bromus commutatus* Schrad. [10], *Centaurea dealbata* Willd. [11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований список флоры Природно-культурного комплекса «Дивногорье» пополнился 114 видами сосудистых растений и отделов *Polypodiophyta* (1 вид), *Pinophyta* (1), *Magnoliophyta* (112), относящихся к 34 семействам классов *Magnoliopsida* (91 вид) и *Liliopsida* (21), из которых на федеральном и региональном уровнях охраняются 17 видов.

Впервые на исследованной территории зарегистрированы популяции двух видов, внесенных в Красную книгу РФ и Воронежской области и 15 видов, охраняемых на региональном уровне. Новым для флоры Воронежской области является охраняемый на федеральном уровне кальцефит эндемик юга Восточной Европы *Koeleria sclerophylla*.

Адвентивный компонент флоры «Дивногорья» увеличивается благодаря одичанию культивируемых декоративных растений. Учитывая, что территория комплекса активно посещается туристами и паломниками, обогащение флоры адвентивными видами будет продолжаться.

*Авторский коллектив выражает благодарность директору «Природно-культурного комплекса «Дивногорье» Марине Ивановне Лыловой за содействие в проведении исследований на территории комплекса, ведущему научному сотруднику биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, доктору биологических наук Андрею Викторовичу Щербакову за информацию по Гербарию МВ.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернобылова М.В. Растительный покров музея-заповедника «Дивногорье»: автореф. дис. ... канд. биол. наук / М.В. Чернобылова. — Воронеж, 1997. — 21 с.
2. Чернобылова М.В. Флора эталонных (узловых) участков экологической сети юга Воронежской области: Аннотированный список видов / М. В. Чернобылова, В. А. Агафонов, К. Ф. Хмелев. — Воронеж, 2000. — 58 с.
3. Агафонов В.А. Степные, кальцефильные, псаммофильные и галофильные эколого-флористические комплексы бассейна Среднего Дона: их происхождение и охрана / В.А. Агафонов. — Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2006. — 250 с.
4. Агафонов В.А. Музей-заповедник Дивногорье как один из ценных резерватов редких и охраняемых видов растений бассейна Среднего Дона / В.А. Агафонов // Дивногорский сборник: Труды музея-заповедника «Дивногорье». Вып. 3. — Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2012. — С. 237-238.

5. Ганнибал Б.К. Культурная ценность природных объектов музея-заповедника «Дивногорье»/ Б.К. Ганнибал // Дивногорский сборник: Труды музея-заповедника «Дивногорье». Вып. 3. — Воронеж: ИПЦ «Научная книга», 2012. — С. 45-50.

6. Красная книга Воронежской области: в 2-х т. [CD]: монография. — Т. 1.— Растения. Лишайники. Грибы / под ред. В.А. Агафопова. — Воронеж: МОДЭК, 2011. — 472 с.

7. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). — М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. — 855 с.

8. Григорьевская А.Я. Адвентивная флора Воронежской области: исторический, биогеографический, экологический аспекты / А.Я. Григорьевская, Е.А. Стародубцева, Н.Ю. Хлызова, В.А.

Агафонов. — Воронеж: Изд-во Воронеж гос. ун-та, 2004. — 319 с.

9. Золотухин Н.И. Адвентивные и интродуцированные растения участка «Пойма Псла» Центрально-Черноземного заповедника / Н.И. Золотухин, И.Б. Золотухина // Проблемы изучения адвентивной и синантропной флоры в регионах СНГ: Материалы науч. конф. — М., 2003. — С. 49-50.

10. Агафонов В.А. Новые данные о распространении некоторых видов злаков (Poaceae) в лесостепной части бассейна Дона / В.А. Агафонов // Ботанический журнал — 2004. — Т.89, № 1. — С. 117-120.

11. Алексеев Ю.Е. Заметки по антропогенной флоре Средней России. 4 /Ю.Е. Алексеев // Бюллетень МОИП. Отд. биол. — 2013. — Т. 118. — Вып. 6. — С. 58-61.

*Воронежский Государственный Университет*  
*Агафонов В. А., заведующий кафедрой ботаники и микологии*

*Тел.: (473) 2208-837*

*E-mail: agafonov@mail.ru*

*Казьмина Е. С., ассистент кафедры ботаники и микологии*

*Тел. (473) 2208-837*

*E-mail: e.s.kiseleva@mail.ru*

*Чернышова Т. Н., аспирант кафедры ботаники и микологии*

*Тел. (473) 2208-837*

*E-mail: chernyshova\_tanya\_88@mail.ru*

*ГБУК ВО «Природный, архитектурно-археологический музей-заповедник «Дивногорье»*

*Шилова И. Н., старший научный сотрудник*

*Тел. (473) 2205-297*

*E-mail: stn15@yandex.ru*

*Voronezh State University*

*Agafonov V. A., head of the department of Botany and Mycology*

*Ph.: (473) 2208-837*

*E-mail: agafonov@mail.ru*

*Kazmina E. S., Assistant Professor, dept. of Botany and Mycology*

*Ph.: (473) 2208-837*

*E-mail: e.s.kiseleva@mail.ru*

*Chernyshova T. N., post-graduate student, department of Botany and Mycology*

*Ph.: (473) 2208-83*

*E-mail: chernyshova\_tanya\_88@mail.ru*

*Architectural and archeological Museum-Reserve «Divnogorye»*

*Shilova I. N., senior researcher of Natural*

*Ph.: (473) 2205-2971*

*E-mail: stn15@yandex.ru*

*Ботанический институт РАН*

*Ганнибал Б. К., ведущий специалист лаборатории общей геоботаники*

*Тел. (812) 372-54-43*

*E-mail: gannibal46@yandex.ru*

*Botanical Institute of the Russian Academy of Sciences*

*Gannibal B. K., leading specialist of the Laboratory of General Geobotany*

*Ph.: (812) 372-54-43*

*E-mail: gannibal46@yandex.ru*

## ОЦЕНКА ГЕНОТОКСИЧНОСТИ И ЦИТОТОКСИЧНОСТИ ПРЕПАРАТОВ ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА МАТРИЦЕ ХИТОЗАНА ТРИПСИНА

Д. Р. Байдамшина<sup>1</sup>, Е. Ю. Тризна<sup>1</sup>, М. Г. Холявка<sup>2</sup>, О. О. Логинова<sup>2</sup>, С. М. Сазыкина<sup>2</sup>,  
В. Г. Артюхов<sup>2</sup>, А. Р. Каюмов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 02.06.2016 г.

**Аннотация.** Показано отсутствие гено- и цитотоксичности трипсина, иммобилизованного на матрице кислоторастворимого средномолекулярного хитозана, что свидетельствует о перспективности его дальнейшего исследования с целью последующего применения в фармацевтической промышленности, ветеринарии и медицине.

**Ключевые слова:** иммобилизованные ферменты, гетерогенные препараты, трипсин, хитозан, цитотоксичность, генотоксичность.

**Abstract.** Absence genotoxicity and cytotoxicity of the trypsin immobilized on the matrix of an acid soluble middle molecular chitozan is shown that testifies to prospects of its further research for subsequent application in pharmaceutical industry, veterinary science and medicine.

**Keywords:** immobilized enzymes, heterogeneous preparations, trypsin, chitozan, cytotoxicity, genotoxicity.

Трипсин и другие протеолитические ферменты применяются в медицине для очистки ран, удаления фибрина и некротических масс, что способствует скорейшему ранозаживлению [1, 2]. Однако растворимые протеазы быстро инактивируются за счет автопротеолиза, ингибирования различными соединениями и биодеградацией. Поэтому широкое развитие приобретают поисковые работы по получению ферментов, иммобилизованных на различных полимерных носителях природного происхождения, в частности на хитозане.

Хитозан, благодаря своим уникальным физико-химическим и биологическим свойствам, хорошо связывается со многими химическими соединениями и биологическими системами, в том числе холестеринами, жирами, белками, ионами металлов и даже опухолевыми клетками [3]. По

этой причине хитозан используется в различных сферах в качестве хелатирующего агента.

Производные хитозана применяются в ряде областей: при очистке сточных вод для удаления ионов тяжелых металлов и в процессах мембранной очистки, в пищевой промышленности (антихолестерин, консерванты, упаковочные материалы и кормовые добавки), в сельском хозяйстве в качестве удобрения и т.д. [4, 5]. Изготовленные из хитозана волокна используют в качестве рассасывающихся шовных материалов и средств для перевязки ран [6]. Иммобилизация протеаз на нерастворимом носителе позволяет решить несколько важных для медицины задач, таких как получение препаратов пролонгированного действия благодаря стабилизации и увеличению времени полужизни фермента, получение возможности адресной доставки препарата и решение проблемы его диффузии в организме, направленное регулирование

© Байдамшина Д. Р., Тризна Е. Ю., Холявка М. Г., Логинова О. О., Сазыкина С. М., Артюхов В. Г., Каюмов А. Р., 2016

оптимумов функционирования препарата (температурный оптимум, оптимум pH).

Целью работы являлась оценка мутагенных и цитотоксических свойств иммобилизованного на матрице хитозана трипсина для аргументации в пользу безопасности его применения.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### Исследуемые соединения

В работе использовался бычий трипсин (КФ 3.4.21.4) производства «MP biomedical». Трипсин был иммобилизован ранее на кислоторастворимом среднемoleкулярном (M<sub>r</sub> = 200 кДа, СД 82%) хитозане (ЗАО «Биопрогресс», Россия) в лаборатории кафедры биофизики и биотехнологии Воронежского государственного университета [7, 8].

### Используемые штаммы

Для проверки мутагенности соединений использовали штаммы *Salmonella typhimurium* TA98 (*hisD3052, rfa, uvr-, bio-, pkm101*) [9] и *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 [10]. Все бактериальные штаммы культивировали в среде LB (триптон – 10 г/л; дрожжевой экстракт – 5 г/л; NaCl – 5 г/л; pH 8.5) [11].

### Оценка гено- и цитотоксичности

Мутагенность веществ оценивали в тесте Эймса. 5 мл ночной культуры *Salmonella typhimurium* TA98 переносили в 20 мл LB с ампициллином (25 мкг/мл) и инкубировали при 37 °С с качанием в течение 2 часов до достижения культурой экспоненциальной фазы роста. Затем клетки собирали центрифугированием в течение 15 мин при 4000 об/мин. Осадок ресуспендировали в однократном растворе солевой основы. Концентрация трипсина составляла 1 (планируемая фармацевтическая концентрация) и 10 мкг/мл, а концентрация его иммобилизованной формы – 75 мг/мл, что превышает планируемую фармацевтическую концентрацию в 10 раз. В качестве позитивного контроля использовался азид натрия (NaN<sub>3</sub>). Тестируемое вещество считали мутагенным, если число колоний-ревертантов в опыте достоверно превышало таковое в контроле (растворителе) более чем в 2 раза.

ДНК-повреждающую активность соединений оценивали в SOS-хромостесте на штамме *S. typhimurium* TA1535/pSK1002. Культуру бактерий разводили в среде LB в 10 раз. Полученную культуральную жидкость разливали по 3 мл в пробирки и растили в течение 4 ч в присутствии исследуемых соединений в необходимых концентрациях. Затем клетки центрифугировали и определяли активность в них β-галактозидазы [12, 13].

Цитотоксичность соединений исследовали на линии MCF7 клеток рака молочной железы человека. Клетки инкубировали в 96-луночных планшетах на среде DMEM, дополненной глутамином, FBS, пенициллином и стрептомицином. В 96-луночные пластиковые планшеты (Cellstar Grenier bio-one No. 655 180) засеивали культуру клеток (4000 клеток на лунку) и вносили исследуемые соединения. Затем культуру клеток инкубировали 24 часа при температуре 37 °С и проводили MTS-тест. Этот тест основан на подавлении активности митохондриальной дегидрогеназы в присутствии токсичного соединения и способности окислять субстрат MTS (3-(4,5-диметил-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолиум) с использованием феназинметосульфата (PMS) в качестве электрон-связывающего реагента. MTS восстанавливается клетками до окрашенного растворимого продукта, который может быть измерен фотометрически.

Далее добавляли 100 мкл PMS раствора в 1 мл MTS непосредственно перед добавлением в культуральную жидкость, содержащую клетки. Аккуратно перемешивали и 10 мкл объединенного раствора MTS и PMS добавляли в каждую лунку 96-луночного аналитического планшета, содержащего 50 мкл клеток в культуральной среде. Планшет инкубировали в течение 1-4 часов при 37 °С в термостате с содержанием 5% CO<sub>2</sub> до образования коричневой окраски в контрольных лунках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Оценка генотоксичности веществ

Установлено, что в тесте Эймса превышение количества ревертантов над контролем в концен-

Таблица 1.

Цитотоксичность растворимого и иммобилизованного трипсина в метаболическом MTS-тесте (остаточная активность, процент от контроля)

Концентрация трипсина, мкг/мл	1	10	100
Трипсин растворимый	135±15	97±14	119±21
Концентрация соединений, мг/мл	0.2	1	5
Хитозан кислоторастворимый среднемoleкулярный	105±14	131±14	127±19
Трипсин, иммобилизованный на среднемoleкулярном хитозане	95±17	87±11	91±7

трации 10 и 100 мкг/мл у свободного трипсина составило  $0.5 \pm 0.03$  и  $0.4 \pm 0.06$ , а у иммобилизованного –  $0.9 \pm 0.12$  и  $1.1 \pm 0.09$ , что свидетельствует об отсутствии мутагенного действия. Ни одно соединение не проявило повышения SOS-ответа в ДНК-повреждающем тесте. Превышение активности  $\beta$ -галактозидазы над контролем у свободного трипсина составило  $0.9 \pm 0.03$  и  $1.2 \pm 0.03$ , а у иммобилизованного препарата –  $0.6 \pm 0.38$  и  $0.6 \pm 0.12$ .

#### Оценка цитотоксичности веществ

Результаты MTS-теста для растворимого фер-

мента, хитозана и трипсина, иммобилизованного на матрице хитозана, приведены в таблице. Ни одно из соединений не снижало активности митохондриальной дегидрогеназы, что свидетельствует об отсутствии их цитотоксичности.

Кроме MTS-теста, мы исследовали влияние свободного трипсина и его иммобилизованной формы на морфологию клеток MCF7. Клетки исследовали путем фазово-контрастной микроскопии на 1 и 2 сутки инкубации с исследуемыми веществами. В качестве контроля использо-

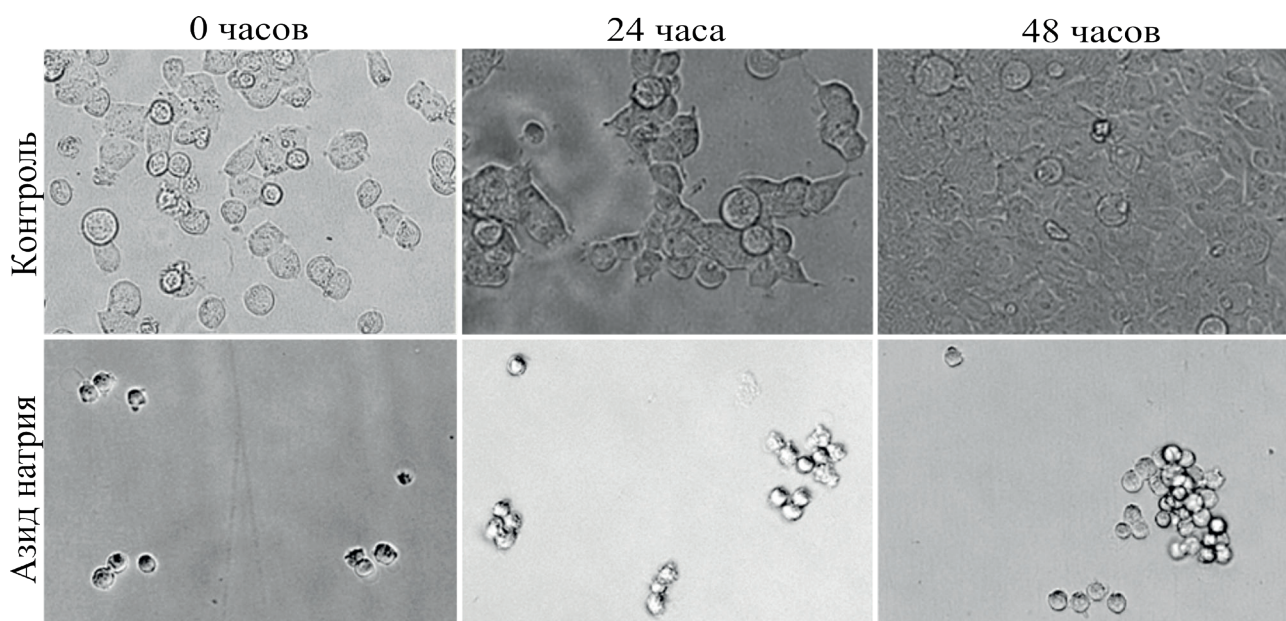


Рис. 1. Морфология клеток линии MCF7 в отсутствие исследуемых соединений (контроль) и после пролиферации в присутствии азид натрия (10 мг/мл) в качестве контроля на токсичность

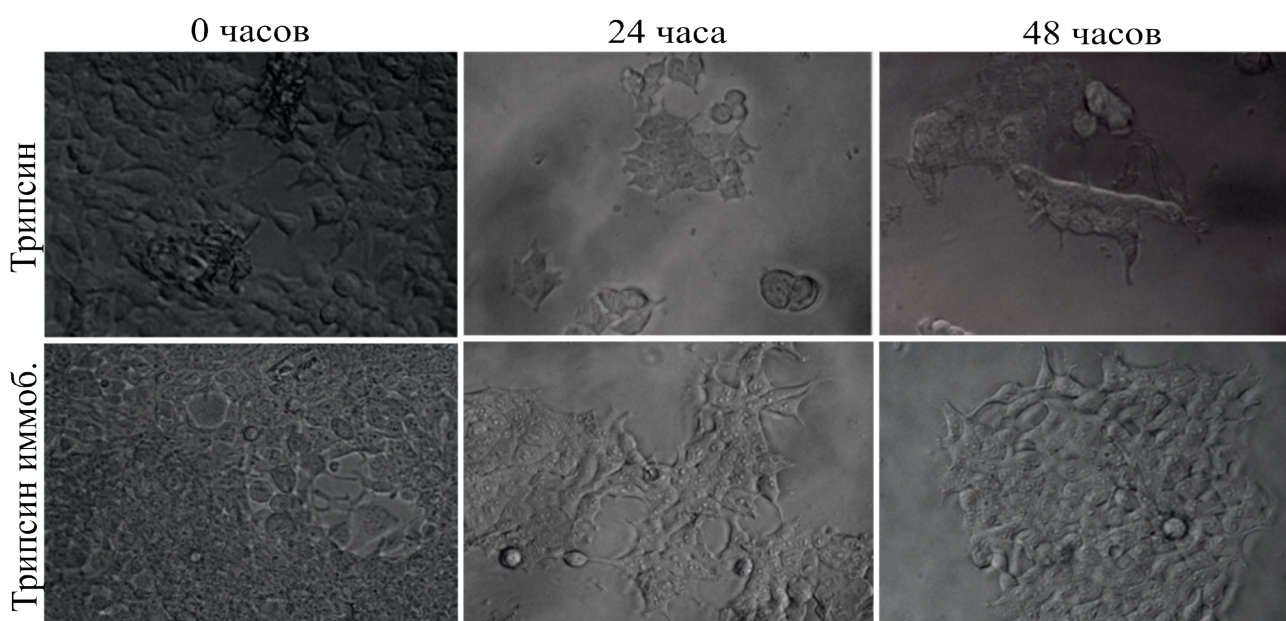


Рис. 2. Морфология клеток линии MCF7 в присутствии свободного и иммобилизованного на матрице хитозана трипсина

вали азид натрия – высокотоксичное вещество (рис. 1). Как видно из рисунка, в его присутствии клетки приобретали сферическую форму и не обнаруживали пролиферации. Имобилизованный трипсин активировал пролиферацию клеток, что может усилить ранозаживляющий эффект (рис. 2).

Проведена оценка гено- и цитотоксичности свободного и иммобилизованного на матрице хитозана трипсина, которая не выявила их токсичности и свидетельствует о необходимости их дальнейшего исследования в связи с возможностью применения в фармацевтической промышленности, ветеринарии и медицине.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект №15-14-00046), Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 16-34-01141 мол. а) и в рамках программы повышения конкурентоспособности Казанского (Приволжского) федерального университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elchinger P.H. Immobilization of proteases on chitosan for the development of films with anti-biofilm properties / P.H. Elchinger, C. Delattre, S. Faure // *Int. J. Biol. Macromol.* — 2015. — Vol. 72. — P. 1063–1068.
2. Klasen H.J. A review on the nonoperative removal of necrotic tissue from burn wounds / H.J. Klasen // *Burns.* — 2000. — Vol. 26. — P. 207–222.
3. Grenha A. Microencapsulated chitosan nanoparticles for lung protein delivery / A. Grenha, B. Seijo, C. Remuñan-Lopez // *Eur. J. Pharm. Sci.* — 2005. — Vol. 37. — P. 427–437.
4. Krajewska B. Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials / B. Krajewska // *Separation Purification Technol.* — 2005. — Vol. 41. — P. 305–312.
5. Nakorn P. Chitin nanowhisker and chitosan nanoparticles in protein immobilization for biosensor applications / P. Nakorn, J. Metals // *Mater. Minerals.* — 2008. — Vol. 18. — P. 73–77.
6. Nakajima M. Development of absorbable sutures from chitin / M. Nakajima, K. Atsumi, K. Kifune // *Chitin, chitosan and related enzymes.* — 1984. — P. 407–410.
7. Разработка биокатализатора на основе трипсина, иммобилизованного на хитозане / А.И. Сливкин [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. — 2013. — Т. 13, № 1. — С. 53–59.
8. Логинова О.О. Физико-химические и кинетические свойства гетерогенного биокатализатора на основе трипсина, иммобилизованного на матрице хитозана / О.О. Логинова, М.Г. Холявка, В.Г. Артюхов // *Биофармацевтический журнал.* — 2015. — Т. 7, № 2. — P. 13–16.
9. Ames B.N. Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test / B.N. Ames, J. McCann, E. Yamasaki // *Mutat Res.* — 1971. — Vol. 31. — P. 347–364.
10. Evaluation of the new system (umu-test) for the detection of environmental mutagens and carcinogens / Y. Oda [et al.] // *Mutat Res.* — 1985. — Vol. 147. — P. 219–229.
11. Sambrook J. Molecular cloning: a laboratory manual / J. Sambrook, E.F. Fritsch, T. Maniatis // Cold Spring Harbor Laboratory Press. — 1989.
12. Miller J.H. Experiment in molecular genetics / J.H. Miller // New York: Cold Spring Harbor Lab. Press. — 1972.
13. Transcription factor TnrA inhibits the biosynthetic activity of glutamine synthetase in Bacillus subtilis / F. Ksenia [et al.] // *FEBS Letter.* — 2013. — Vol. 587, № 9. — P. 1293–1298.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет*

*Байдамышина Д. Р., Магистр*

*Тел.: +7(843)2337802*

*E-mail: prosto-di@mail.ru*

*Тризна Е. Ю., Младший научный сотрудник*

*Тел.: +7(843)2337802*

*E-mail: trizna91@mail.ru*

*Kazan Federal University*

*Baidamshina D. R., Master student*

*Ph.: +7(843)2337802*

*E-mail: prosto-di@mail.ru*

*Trizna E. Y., Researcher*

*Ph.: +7(843)2337802*

*E-mail: trizna91@mail.ru*



Каюмов А. Р., к.б.н., Доцент  
Тел.: +7(843)2337802  
E-mail: kairatr@yandex.ru

Kayumov A. R., Associated professor, Cand.Biol.Sci.  
Ph.: +7(843)2337802  
E-mail: kairatr@yandex.ru

Воронежский государственный университет  
Холявка М. Г., Старший научный сотрудник,  
доцент, к.б.н.  
Тел.: +7(473)2208586  
E-mail: holyavka@rambler.ru

Voronezh State University  
Holyavka M. G., Senior researcher, associated  
professor, Cand.Biol.Sci.  
Ph.: +7(473)2208586  
E-mail: holyavka@rambler.ru

Логинава О. О., Аспирант  
Тел.: +7(473)2208586  
E-mail: loginova00@gmail.ru,

Loginova O. O., PhD student  
Ph.: +7(473)2208586  
E-mail: loginova00@gmail.ru

Сазыкина С. М., Магистр  
Тел.: +7(473)2208586  
E-mail: sazykina.93@mail.ru

Sazykina S. M., Master student  
Ph.: +7(473)2208586  
E-mail: sazykina.93@mail.ru

Артюхов В. Г., доктор биологических наук,  
профессор, заведующий кафедрой биофизики и  
биотехнологии  
Тел.: +7(473)2208981  
E-mail: artyukhov@bio.vsu.ru

Artyukhov V. G., Head of biophysics and  
biotechnology department, professor, doctor of  
biological science  
Ph.: +7(473)2208981  
E-mail: artyukhov@bio.vsu.ru

## СПЕКТРАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНТАКТНОЙ ИОННОЙ ПАРЫ ГУАНИДИН-АЦЕТАТ В ВОДЕ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ НПВО И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

М. В. Венер<sup>1</sup>, В. Н. Попов<sup>2</sup>, Б. З. Май<sup>2</sup>, Б. В. Локшин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», г. Москва

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

<sup>3</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

Поступила в редакцию 8.06.2016 г.

**Аннотация.** ИК спектр комплекса гуанидин-ацетат в воде был получен методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Отнесение полос выполнено с помощью расчетов водородо-связанной контактной ионной пары гуанидин-ацетат в воде методами теории функционала плотности в приближении поляризуемого континуума. Спектральными особенностями этого комплекса в воде являются три ИК-интенсивные полосы, с частотами 1670, 1550 и 1410 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными и деформационными колебаниями групп, образующих контактную ионную пару с двумя водородными связями.

**Ключевые слова:** солевой мостик, межмолекулярные водородные связи, приближение поляризуемого континуума.

**Abstract.** The spectrum of guanidinium acetate in aqueous solution has been recorded by attenuated total reflectance infrared spectroscopy (ATR-IR). Assignments of the bands have been done using the polarizable continuum model. Three IR intensive bands at 1670, 1550, and 1410 cm<sup>-1</sup> are associated with stretching and bending vibrations of the groups forming a ring of six heavy atoms of the bidentate configuration of guanidinium acetate.

**Keywords:** salt bridges, intermolecular hydrogen bonds, polarizable continuum model

Понятие «солевой мостик» или контактная ионная пара (КИП) с межмолекулярными водородными связями, может быть определено как взаимодействие между двумя противоположно заряженными группами, в которых, по меньшей мере, одна пара тяжелых атомов (обычно атом кислорода и азота) образуют водородную связь (Н-связь). Солевые мостики характеризуются короткими расстояниями O...N ( $< 3\text{Å}$ ) [1, 2] и играют значительную роль в формировании и стабилизации вторичной структуры белка:  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листа [3 – 8]. Более 40% солевых мостиков в белках возникают в результате взаимодействия аргининовой и карбоксильной групп, например, взаимодействия Arg–Glu и Arg–Asp из чего можно сделать вывод,

что КИП гуанидин-ацетат является наиболее удобным объектом для моделирования такого рода взаимодействий в водных растворах. Строение и процессы диссоциации КИП гуанидин-ацетат в воде и ДМСО изучались различными экспериментальными [9, 10] и расчетными [11-13] методами. ИК спектр водного раствора гуанидин-ацетата в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> также опубликован [14], однако, отнесения полос произведено не было.

В данной работе ИК спектр комплекса гуанидин-ацетат в воде был получен методом спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Отнесение полос в спектре выполнено с помощью расчетов комплекса гуанидин-ацетат в воде методами теории функционала плотности в приближении поляризуемого континуума (РСМ) [15].

## МЕТОДИКА

Спектры измерены на ИК-фурье-спектрометре VERTEX 70v фирмы BRUKER (ФРГ) методом НПВО с использованием приставки НПВО фирмы PIKE (США) с алмазным рабочим элементом. ИК спектры получены в области 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Квантово-химические расчеты проводились с использованием программы Gaussian03 [16]. При этом использовались методы теории функционала плотности (приближение B3LYP/6-31G\*\*). Строение комплекса находилось в результате полной оптимизации геометрических параметров. Учет влияния растворителя (вода) проводился в приближении РСМ. Частоты колебаний, и ИК интенсивности находились в гармоническом приближении. Расчетные значения частот газофазного комплекса масштабировались, масштабирующий коэффициент составлял 0.9686 [17].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

ИК спектр комплекса гуанидин – ацетат в водном растворе, полученный после вычитания спектра поглощения воды (метод НПВО), приведен на рис. 1. Его характерными особенностями является триплет ИК интенсивных полос в области 1400 – 1700  $\text{cm}^{-1}$  и низкоинтенсивная широкая полоса около 2200  $\text{cm}^{-1}$ . Для отнесения полос в экспериментальном спектре были проведены расчеты КИП гуанидин – ацетат с двумя Н-связями в газовой фазе и водном растворе методом ТФП в приближении B3LYP/6-31G\*\* (рис. 2). Согласно нашим расчетам, структура КИП с двумя Н-связями соответствует глобальному минимуму в газе и водном растворе. Сопоставление экспе-

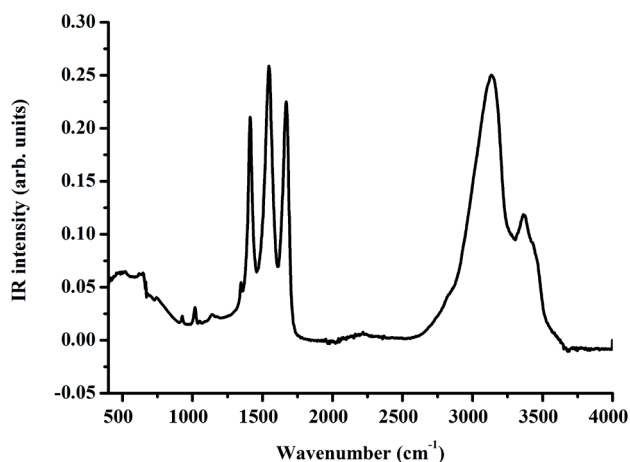


Рис. 1. ИК спектр комплекса гуанидин – ацетат в водном растворе, полученный после вычитания спектра поглощения воды (метод НПВО).

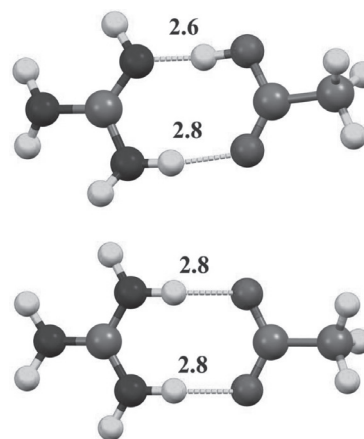


Рис. 2. Структуры контактной ионной пары гуанидин-ацетат с двумя межмолекулярными Н-связями, реализующаяся в ходе расчетов методами ТФП в газовой фазе (верхняя панель) и в водном растворе (нижняя панель). Водородные связи обозначены пунктирными линиями. Расчетные значения расстояний N...O приведены в Å.

риментальных и расчетных значений максимумов полос поглощения представлено в таблице 1. Из таблицы 1 следует, что данные расчетов в приближении РСМ удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Единственным исключением является полоса около 2200  $\text{cm}^{-1}$ , которая будет рассмотрена ниже. Различия в значениях волновых чисел и ИК-интенсивностей максимумов полос поглощения, полученных в ходе расчетов с и без учета растворителя обусловлены изменением структуры КИП с Н-связями при переходе от газовой фазы к водному раствору (рис. 2). Значения частот, относящихся к N-H колебаниям, полученные из расчета в газовой фазе, оказываются несколько завышенными по сравнению с экспериментальными значениями, из-за отсутствия учета эффектов растворителя. Из данных, представленных в табл. 1, следует, что интенсивная полоса около 1670  $\text{cm}^{-1}$  главным образом обусловлена антисимметричными колебаниями карбоксильной группы и валентными колебаниями связей C-N, что согласуется с существующими литературными данными [18, 19]; полосы же около 1500  $\text{cm}^{-1}$  и 1410  $\text{cm}^{-1}$  обусловлены деформационными колебаниями  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COO}^-$  групп. Таким образом, в среднечастотной области спектра комплекс гуанидин-ацетат характеризуется ИК интенсивными полосами поглощения около 1670, 1550 и 1410  $\text{cm}^{-1}$ .

Для отнесения широкой полосы с частотой ~ 2200  $\text{cm}^{-1}$  необходимо учесть, что в этой области проявляются асимметричные валентные колебания

фрагментов +N-H...O- с расстояниями N...O < 2.8 Å [20-24]. В приближении РСМ используется некоторая усреднённая структура с расстоянием N...O ~ 2.8 Å, то есть возникновение структур с более короткими Н-связями невозможно. Из молекулярно-динамических расчетов известно [11, 13, 25], что в водном растворе гуанидин-ацетата реализуются КИП с одной или двумя Н-связями, характеризующиеся расстояниями N...O ~ 2.6 - 2.7 Å. Время жизни таких структур составляет от 20 до 100 пс [13], то есть их характеристические колебания могут быть зафиксированы методами ИК спектроскопии. Понятно, что интенсивность этих колебаний будет незначительная из-за низкой концентрации указанных структур в растворе. Из вышесказанного следует, что широкая полоса около 2200 см<sup>-1</sup> может быть обусловлена асимметричным колебанием фрагмента +N-H...O- КИП гуанидин-ацетата.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совместное использование методов спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и теории функционала плотности позволило выявить спектральные особенности контактной ионной пары гуанидин-ацетат в воде. В средне-частотной области спектра этот комплекс характеризуется ИК интенсивными полосами поглощения около 1670, 1550 и 1410 см<sup>-1</sup>. Эти полосы

обусловлены деформационными и валентными колебаниями групп, образующих две межмолекулярные водородные связи, стабилизирующие контактную ионную пару. Слабая широкая полоса в области 2200 см<sup>-1</sup> может быть обусловлена асимметричным валентным колебанием +N-H...O-фрагмента.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The geometries of interacting arginine-carboxyls in proteins / J. Singh [et al.] // FEBS Lett. — 1987. — Vol. 224. — P. 161 – 171.
2. First-shell solvation of ion pairs: correction of systematic errors in implicit solvent models / Z. Yu [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2004. — Vol. 108. — P. 6643 – 6654.
3. Strength and co-operativity of contributions of surface salt bridges to protein stability / A. Horvitz [et al.] // J. Mol. Biol. — 1990. — Vol. 216. — P. 1031 – 1044.
4. The energetics of ion-pair and hydrogen-bonding interactions in a helical peptide/ J.M. Scholtz [et al.] // Biochemistry. — 1993. — Vol. 32. — P. 9668 – 9676.
5. Are buried salt bridges important for protein stability and conformational specificity?/ C.D. Waldburger [et al.] // Nat. Struct. Biol. — 1995. — Vol. 2. — P. 122 – 128.

Таблица 1

Сравнение экспериментальных частот максимумов полос поглощения (см<sup>-1</sup>) с расчетными значениями частот и ИК интенсивностей <sup>a)</sup>, полученными для контактной ионной пары в газовой фазе (газ) и воде (РСМ) в приближении B3LYP/6-31G\*\*.

Эксп. <sup>b)</sup>	Газ <sup>b)</sup>	РСМ	Отнесение полос <sup>c)</sup>
3363 оч.с.	3537 (59)	3253 (546) <sup>a)</sup>	$\nu(\text{N-H})$
3135 с.	3241 (861)	3081 (2219) <sup>a)</sup>	$\nu(\text{C-H}) + \nu(\text{N-H})$
2212 оч.сл.	2458 (2659)	-	$\nu_{\text{ас}}(+\text{N-H}\dots\text{O}-)$
1669 оч.с.	-	1682 (870)	$\nu(\text{C-H}) + \delta(\text{NH}_2)$
	1726 (579)	1632 (642)	$\nu_{\text{ас}}(\text{COO}-)$
	1477 (105)	1624 (585)	$\nu(\text{C-N}) + \delta(\text{NH}_2)$
1546 оч.с.	1613 (190)	1552 (11)	$\delta(\text{NH}_2)$
1412 оч.с.	1314 (209)	1425 (436)	$\delta(\text{CO}_2) + \nu(\text{C-C})$
1344 сл.	1371 (197)	1362 (42)	$\delta(\text{CH}_2)$
1138 сл.	1138 (22)	1143 (38)	Маятниковые колебания NH <sub>2</sub>
1018 сл.	1000 (6)	1053 (14) <sup>a)</sup>	Маятниковые колебания CH <sub>3</sub>
926 сл.	882 (18)	915 (18)	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{CO}_2)$
742 ср.	706 (119)	808 (122)	$\gamma(\text{NH}_2)$
521 ср.	505 (21)	552 (38)	$\delta(\text{N-C-N})$

<sup>a)</sup> расчетные значения ИК интенсивностей (км/моль) даны в скобках;

<sup>b)</sup> оч.с. – очень сильная полоса, с. – сильная, ср. – полоса средней интенсивности, сл. – слабая, оч.сл. – очень слабая;

<sup>b)</sup> масштабирующий множитель - 0,9686 [17];

<sup>c)</sup>  $\nu$  – валентное,  $\delta$  – деформационное,  $\gamma$  – неплоское деформационное колебание;

<sup>a)</sup> наиболее интенсивная полоса среди группы полос с близкими значениями волновых чисел (+/- 10 см<sup>-1</sup>).

6. Direct measurement of salt-bridge solvation energies using a peptide model system: implications for protein stability / W.C. Wimley [et al.] // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. — 1996. — Vol. 93. — P. 2985 – 2990.
7. Kumar S. Close-range electrostatic interactions in proteins / S. Kumar, R. Nussinov // ChemBioChem. — 2002. — Vol. 3. — P. 604 – 617.
8. Salt-bridge energetics in halophilic proteins / A. Nayek [et al.] // PLoS one. — 2014. — Vol. 9. — P. e93862.
9. Springs B. Equilibrium constants for association of guanidinium and ammonium ions with oxyanions / B.Springs, P. Haake // Bioorg. Chem. — 1997. — Vol. 6. — P. 181 – 190.
10. The structure of salt bridges between Arg<sup>+</sup> and Glu<sup>-</sup> in peptides investigated with 2D-IR spectroscopy: Evidence for two distinct hydrogen-bond geometries / A. Huerta-Viga [et al.] // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142. — P. 212444 (8).
11. Rozanska X. Modeling ion-ion interaction in proteins: A molecular dynamics free energy calculation of the guanidinium-acetate association / X. Rozanska, C. Chipot // J. Chem. Phys. — 2000. — Vol. 112. — P. 9691 – 9694.
12. Nagy P.I. Theoretical studies of salt-bridge formation by amino acid side chains in low and medium polarity environments / P.I. Nagy, P.W. Erhardt // J. Phys. Chem. B. — 2010. — Vol. 114. — P. 16436 – 16442.
13. Evaluating the strength of salt bridges: a comparison of current biomolecular force fields / K.T. Debiec [et al.] // J. Phys. Chem. B. — 2014. — Vol. 118. — P. 6561 – 6569
14. NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).
15. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models / J. Tomasi [et al.] // Chem. Rev. — 2005. — Vol. 105. — P. 2999 – 3093.
16. Frish M.J. Gaussian 03/ M.J. Frish [et al.]. — Gaussian Inc.: Pittsburg, — 2003.
17. An evaluation of harmonic vibrational frequency scale factors / J.P. Merrick [et al.] // J. Phys. Chem. A. — 2007. — Vol. 111. — P. 11683 – 11700.
18. Lotze S. Structure and dynamics of a salt-bridge model system in water and DMSO/ S. Lotze, H.J. Bakke // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142 — P. 212436 – 212436.
19. Kuroda D.G. Ultrafast relaxation and 2D IR of the aqueous trifluorocarboxylate ion / D.G. Kuroda, D.Y. Vorobyev, R.M. Hochstrasser // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132 — P. 044501 (10).
20. Johnson S.L. Infrared Spectra of Solid 1:1 Pyridine-Benzoic Acid Complexes; the Nature of the Hydrogen Bond as a Function of the Acid-Base Levels in the Complex / S.L. Johnson, K.A. Rumon // J. Phys. Chem. — 1965. — Vol. 69 — P. 74 – 76.
21. Kong S. Density Functional Study of the Proton Transfer Effect on Vibrations of Strong (Short) Intermolecular O-H...N/O...H-N<sup>+</sup> Hydrogen Bonds in Aprotic Solvents / S. Kong, I.G. Shenderovich, M.V. Vener // J. Phys. Chem. A. — 2010. — Vol. 114. — P. 2393 – 2399.
22. Hiding in Plain Sight: Unmasking the Diffuse Spectral Signatures of the Protonated N-Terminus in Isolated Dipeptides Cooled in a Cryogenic Ion Trap / C.M. Leavitt [et al.] // J. Phys. Chem. Lett. — 2013. — Vol. 4. — P. 3450 – 3457.
23. Synthion transferability probed with IR spectroscopy: cytosine salts as models for salts of lamivudine / S. Chakraborty [et al.] // Cryst.Eng. Comm. — 2014. — Vol. 16. — P. 4732 – 4741.
24. The structure and IR signatures of the arginine-glutamate salt bridge. Insights from the classical MD simulations / M.V. Vener [et al.] // J. Chem. Phys. — 2015. — Vol. 142. — P. 215106 (9).

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Венер М. В., Доктор физико-математических наук, кафедра квантовой химии,

E-mail: [mikhail.vener@gmail.com](mailto:mikhail.vener@gmail.com)

Воронежский государственный университет

Попов В. Н., Доктор биологических наук, профессор, проректор по научной работе и информатизации, кафедра генетики, цитологии и биоинженерии

E-mail: [popov@vsu.ru](mailto:popov@vsu.ru)

Mendeleev University of Chemical Technology  
Vener M. V., Dr.Sc., Department of Quantum Chemistry

E-mail: [mikhail.vener@gmail.com](mailto:mikhail.vener@gmail.com)

Voronezh State University  
Popov V. N., Dr.Sc., Professor, Vice-Rector (Research and Information), Department of Genetics, Cytology and Bioengineering,

e-mail: [popov@vsu.ru](mailto:popov@vsu.ru)

*Венер М. В., Попов В. Н., Май Б. З., Локишин Б. В.*

*Май Б. З., аспирант, кафедра генетики, цитологии и биоинженерии  
E-mail: maibichdung86@gmail.com*

*ИНЭОС РАН*

*Локишин Б. В., Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией молекулярной спектроскопии  
E-mail: blokch@ineos.ac.ru*

*Mai B. D., post-graduate student, Department of Genetics, Cytology and Bioengineering  
E-mail: maibichdung86@gmail.com*

*INEOS RAS*

*Lokshin B.V., Dr.Sc., Professor, Head of Laboratory of Molecular Spectroscopy  
E-mail: blokch@ineos.ac.ru*

## К ИДЕНТИФИКАЦИИ САМЦОВ БЛИЗКИХ ВИДОВ СЛЕПНЕЙ РОДА *HYBOMITRA* (*H. DISTINGUENDA* VERR И *H. NITIDIFRONS CONFIFORMIS* SZIL.)

Е. Ю. Вислевская, С. П. Гапонов

ФГБОУ ВПО «Воронежский Государственный Университет»

Поступила в редакцию 18.05.2016 г.

**Аннотация.** Рассмотрены особенности морфологически схожих видов слепней *H. distinguenda* Verr. и *Hybomitra nitidifrons confiformis* Szil. в условиях Воронежской области, выявлены их диагностические признаки – отличие форм терминалий.

**Ключевые слова:** *Hybomitra distinguenda*, *H. nitidifrons confiformis*, морфологические признаки, терминалии, Воронежская область.

**Abstract.** The features of morphologically similar species of horseflies *H. distinguenda* Verr. and *H. nitidifrons* Szil. have been analyzed. Their diagnostic features have been revealed (unlike forms of the terminals).

**Keywords:** *Hybomitra distinguenda*, *H. nitidifrons*, morphological features, terminals, Voronezh region.

Род *Hybomitra* на территории Воронежской области представлен 10 видами [1], из которых *Hybomitra distinguenda* Verr. и *Hybomitra nitidifrons confiformis* Szil. довольно многочисленны. Самцы этих видов в условиях Воронежской области подвержены значительной изменчивости - наблюдаются вариации в длине тела, окраске брюшка и груди, многих частей головы и т.д.. По морфологическим характеристикам, указанным в литературе [2-4], самцы *Hybomitra distinguenda* и *Hybomitra nitidifrons confiformis* сходны, а их видовая изменчивость делает идентификацию весьма затруднительной. Ранее нами были выделены признаки для морфологической диагностики слепней *Tabanus bovinus* Linneus и *Tabanus sudecticus* Zeller [5].

В связи с этим была поставлена задача детально рассмотреть их изменчивость и выявить наиболее достоверные диагностические признаки для самцов *Hybomitra distinguenda* и *Hybomitra nitidifrons confiformis*.

### МАТЕРИАЛ, МЕСТО И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материал для исследования был собран на территории Усманского бора с помощью ловушки «Лужи смерти» [6] в июне-августе с 2011 по 2013 гг. Было изучено и препарировано 40 экземпляров данных видов.

Анализу подвергались следующие признаки: размер тела, голова (волоски глаз, фасетки, глазковый бугорок, отношение линии соприкосновения глаз к высоте лобного треугольника, усики, концевой членик щупалец), грудь (нотоплевры), брюшко (окрас тергитов и стернитов, терминалии).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из литературных данных следует, что виды *Hybomitra distinguenda* и *Hybomitra nitidifrons confiformis* характеризуются как крупные особи (17 – 17.5 мм).

Глаза в длинных серовато-коричневых (*H. nitidifrons confiformis*) или коричневых (*H. dis-*

*tinguenda*) волосках. Глазковый бугорок красно-коричневый (*H. nitidifrons confiformis*) или коричнево-красный (*H. distinguenda confiformis*) блестящий. Одним из наиболее важных диагностических признаков является отношение линии соприкосновения глаз к высоте лобного треугольника: у *H. nitidifrons confiformis* оно составляет 1.5, а *H. distinguenda* – 2. Первый членик усиков сверху в длинных черных волосках, по длине равных 1-му и 2-му членику вместе взятым. Третий членик коричнево-красный (*H. nitidifrons confiformis*) или коричнево-желтый (*H. distinguenda*) с более или менее прямым дорсальным углом. Концевой членик щупалец сильно утолщен, в основной половине в сером налете, на конце палево-желтый.

В грудном отделе не менее важным для видового определения признаком является окрас нотоплевр: у *H. nitidifrons confiformis* – желто-коричневые, реже темные, а у *H. distinguenda* – черные, реже буроватые.

Брюшко по бокам с желто-коричневыми пятнами, простирающимися на I – III тергиты. Разделяющая их срединная полоска на III тергите сильно сужена и занимает 1/5 – 1/8 (*H. nitidifrons confiformis*) и 1/6 – 1/7 (*H. distinguenda*) от ширины брюшка. Снизу брюшко светло-коричнево-желтое (*H. nitidifrons confiformis*) или коричневатое-желтое (*H. distinguenda*) с треугольным пятном на II стерните.

Исследование самцов слепней *H. distinguenda* и *H. nitidifrons confiformis* выявило изменчивость по многим параметрам (табл. 1). Размер тела у изученных особей варьировал от 13 до 17 мм. Фасетки верхних частей глаз могли быть как примерно одинаковыми с нижними, так и превышать их в несколько раз. Одним из ключевых признаков является отношение линии соприкосновения глаз к высоте лобного треугольника: у большинства экземпляров оно соответствовало литературному описанию. Третий членик усиков в основном с прямоугольным дорсальным выступом, однако, цвет мог различаться от желтого до совсем темного (коричневого в основании, на остальном протяжении черного). Концевой членик щупалец оказался довольно изменчив как по форме, так и в цветовом отношении.

В грудном отделе цвет нотоплевр варьировал от желто-коричневого или светло-коричневого до черного.

Пятна по бокам брюшка различаются как по расположению (они могут простираются не только

на третий тергит, но и частично или полностью занимать четвертый), так и по окраске (от желтого до каштаново-коричневого и темно-коричневого). Срединная полоска между боковых пятен довольно узкая, составляет 1/5 – 1/9 от ширины третьего тергита. Цвет брюшка снизу варьирует от желтого до коричневого.

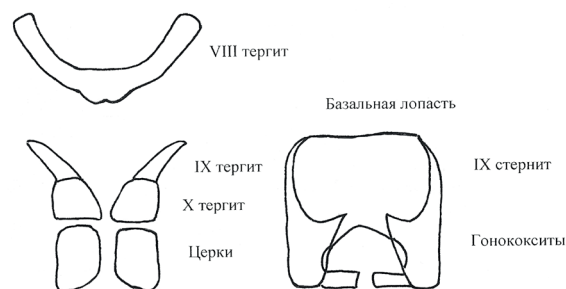


Рис. 1. Терминалии *H. distinguenda*

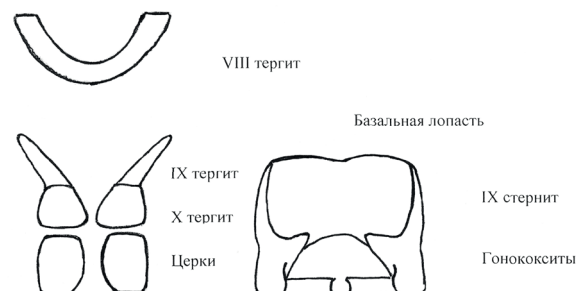


Рис. 2. Терминалии *H. nitidifrons confiformis*

Таким образом, по рассмотренным признакам довольно трудно различить данные виды. При изучении терминалий обнаружили особенности, которые облегчают идентификацию.

На VIII тергите *H. distinguenda* посередине имеется двойная выпуклость, церки прямоугольные нижняя внутренняя часть со слегка скошенным краем. Базальная лопасть IX стернита уплощена, без выемок; высота гонококситов занимает примерно 1/3 от общей высоты (рис. 1).

Нижний край VIII тергита *H. nitidifrons confiformis* ровный, без оформленных выпуклостей. Церки прямоугольные, закруглены изнутри, снизу – заметно уплощены. Базальная лопасть IX стернита имеет довольно глубокую выемку; высота гонококситов занимает примерно половину от общей высоты (рис. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, учитывая внутривидовую изменчивость и сходность целого ряда морфологических признаков, идентификация видов *H. distinguenda* и *H. nitidifrons confiformis* в условиях



Таблица 1

Сравнение морфологических признаков *H. distinguenda* и *H. nitidifrons confiformis*.

Признаки	<i>H. distinguenda</i> (%)	<i>H. nitidifrons</i> <i>confiformis</i> (%)	
Размер	13 мм	7.1	11.5
	13.5 мм	-	3.8
	14 мм	50	57.7
	14.5 мм	7.1	19.2
	15 мм	28.7	-
	16 мм	-	7.7
	17 мм	7.1	-
Волоски глаз	коричневые	42.9	53.8
	серо-коричневые	7.1	-
	светло-коричневые	35.7	38.5
	светлые	14.3	7.7
Фасетки	б.м. одинаковые, крупнее возле лобного шва	-	23.1
	верхних 2/3 глаз крупнее нижних в 1,5 раза	57.2	-
	верхних 2/3 глаз крупнее нижних в 2 раза	35.7	34.6
	верхних 2/3 глаз крупнее нижних в 3 раза	7.1	30.8
	верхних 2/3 глаз крупнее нижних в 4 раза	-	11.5
Глазковый бугорок	красновато-коричневый	43	61.6
	коричнево-красный	21.4	-
	красный	-	3.8
	коричневый	7.1	30.8
	темно-коричневый	7.1	3.8
	черный	21.4	-
Отношение длины линии соприкосновения глаз к высоте лобного треугольника	в 1,5 раза	21.4	65.4
	в 2 раза	78.6	30.8
	в 2,5 раза	-	3.8
Длина волосков на 1-м членике усиков	равна 1-му и 2-му членикам вместе взятым	71.4	34.6
	превышает 1-й членик	7.1	46.2
	равна 1-му членику	7.1	15.4
	менее 1-го членика	14.3	3.8
3-й членик усиков (дорсальный угол)	прямой	85.7	65.4
	тупой	14.3	34.6
3-й членик усиков (цвет)	коричнево-желтый	21.4	19.2
	желто-коричневый	43	27
	желто-красный	7.1	-
	красно-желтый	7.1	3.8
	желтый	-	3.8
	коричневый	14.3	11.5
	коричнево-красный	-	3.8
	в основании коричневый, далее- черный	7.1	30.8
Концевой членик шупалец (форма)	шаровидный	7.1	30.8
	овальный	85.8	53.8
	овальный, продолговатый	-	11.5
	бобовидный	7.1	-
	овальный, с острым выступом	-	3.8

Таблица 1 (Продолжение)

Сравнение морфологических признаков *H. distinguenda* и *H. nitidifrons confiformis*.

Признаки	<i>H. distinguenda</i> (%)	<i>H. nitidifrons</i> <i>confiformis</i> (%)	
Концевой членик щупалец (цвет)	темно-серый, на конце - светлый	28.6	26.9
	серый	42.8	23.1
	светло-серый	14.3	15.4
	темно-серый	14.3	15.4
	серо-коричневый	-	7.7
	светло-желтый	-	11.5
Нотоплевры	желто-коричневые	7.1	-
	черно-коричневые	14.3	-
	черные	14.3	11.5
	темно-коричневые	21.4	11.5
	светло-коричневые	14.3	11.5
	буро-коричневые	7.1	-
	коричневые	21.4	46.4
	коричнево-желтые	-	3.8
	серо-коричневые	-	11.5
	серые	-	3.8
Пятна по бокам брюшка	1 – 3 тергиты	7.1	7.7
	1 -4 тергиты	42.9	50
	частично заходят на 4-й тергит	50	19.2
	небольшими пятнами заходят на 4-й тергит	-	23.1
Пятна по бокам брюшка (цвет)	желтый	35.7	19.2
	красно-желтый	7.1	-
	желто-коричневый	43	50
	каштаново-коричневый	7.1	-
	коричнево-желтый	7.1	23.1
	темно-коричневый	-	3.8
	коричневый	-	3.8
Срединная полоска относительно ширины 3-го тергита	1/5	14.3	7.7
	1/6	35.7	38.5
	1/7	21.4	19.2
	1/8	21.4	26.9
	1/9	7.1	7.7
Пятно на втором стерните	треугольное	92.9	84.7
	крупное, треугольное	7.1	3.8
	маленькое, треугольное	-	3.8
	квадратное	-	7.7
Цвет брюшка снизу	желтое	35.7	38.5
	желто-коричневое	35.7	46.2
	коричнево-желтое	28.6	11.5
	коричневое	-	3.8

Воронежской области достоверна без препарирования и сравнения терминалий.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадастр беспозвоночных животных Воронежской области. — Воронеж: ВГУ, 2005. — 825 с.
2. Олсуфьев Н.Г. Слепни (семейство Tabanidae) / Н.Г. Олсуфьев. – Фауна СССР. Насекомые двукрылые. — Л.: Наука, 1977. Т.7. Вып.2., 436с.

3. Виолович Н.А. Слепни Сибири / Н.А. Виолович. — Новосибирск: Наука (Сиб. отд.), 1968. 283 с.

4. Шевченко В.В. Слепни Казахстана / В.В. Шевченко. — Алма-Ата: Изд-во АН Каз. ССР, 1961, 328 с.

5. Вислевская Е.Ю. К идентификации видов слепней *Tabanus bovinus* Linneus и *Tabanus sudeticus* Zeller (Diptera, Tabanidae) в условиях Воронеж-

ской области / Е.Ю. Вислевская, С.П. Гапонов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 1. С. 64-68.

*Воронежский государственный университет  
Вислевская Елена Юрьевна, аспирантка кафедры зоологии и паразитологии*

*Гапонов Сергей Петрович, доктор биол. наук, профессор, зав. кафедрой зоологии и паразитологии*

*E-mail gaponov2003@mail.ru*

6. Порчинский И.А. Слепни (Tabanidae) и простейшие способы их уничтожения / И.А. Порчинский. – Тр. Бюро по энтомол. —1915. —Т.8, №8. — С. 1-63.

*Voronezh State University  
Vislevskaya Elena U., Post-graduate student of the Department of Zoology and Parasitology*

*Gaponov Sergey P., Ph D (Biology), Full professor, Head of the Department of Zoology and Parasitology  
E-mail gaponov2003@mail.ru*

## К ОЦЕНКЕ РАСТИТЕЛЬНОГО ПОКРОВА ОКСКО-ДОНСКОЙ РАВНИНЫ НА ПРИМЕРЕ ТЕРРИТОРИИ МЕЖДУРЕЧЬЯ РЕК САВАЛА И ЕЛАНЬ

В. А. Агафонов, В. В. Негробов, Б. И. Кузнецов, И. В. Мозолевский

*Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 30.06.2016 г.

**Аннотация.** Приводится оценка современного состояния естественного растительного покрова луговых степей и лугов на территории междуречья рек Савала и Елань. Отмечается, что в результате долговременного интенсивного сельскохозяйственного использования территории произошла сильная фрагментация естественного растительного покрова междуречья. Представлены исследования динамики растительного покрова на основании разновременных космоснимков и расчета вегетационного индекса NDVI. Проведенные исследования показали, что природный потенциал растительного покрова еще не исчерпан.

**Ключевые слова:** растительный покров, степи, луга, антропогенная трансформация, современное состояние, NDVI, космические снимки.

**Abstract.** The evaluation of the current state of the natural vegetation of meadow steppes and meadows in the territory between the rivers Zavala and Elan. It is noted that as a result of long-term intensive agricultural use of the area there was a strong fragmentation of natural vegetation between the rivers. Presents the study of the dynamics of vegetation on the basis of multi-temporal satellite images and calculating the vegetation index NDVI. Studies have shown that the natural potential vegetation is not yet exhausted.

**Keywords:** vegetation, grasslands, meadows, anthropogenic transformation, current status, the NDVI, satellite images.

Растительный покров междуречья средних рек Савалы и Елани располагается в пределах юго-восточной части Окско-Донской низменной равнины, для которой характерны такие геоморфологические особенности как почти плоская поверхность, слабо расчлененная балками и оврагами, абсолютные высоты водоразделов составляют 150-180 м [1].

В геологическом отношении равнина представляет собой широкий прогиб между Среднерусской антеклизой и Приволжским поднятием [2]. На протяжении длительного геологического времени она являлась областью аккумуляции морских, аллювиально-озерных неогеновых и аллювиально-флювиогляциальных и ледниковых четвертичных отложений.

Климат исследованной территории умеренно-континентальный. Гидротермический коэффициент территории 0,9 – 1,0, продолжительность безморозного периода 233 дня. Сумма температур воздуха за период с температурой выше + 10<sup>0</sup> С составляет 2800, что позволяет выращивать на данной территории кукурузу, свеклу, подсолнечник и целый ряд иных культур [3, 4].

Характерной особенностью почвенного покрова является абсолютное преобладание почв черноземного типа. Доминирующее положение принадлежит лугово-черноземным, в том числе солонцевато-засоленным, черноземно-луговым почвам и черноземам, важным условием формирования которых являются гидротермические условия умеренного континентального климата, промывной режим с максимальным количеством осадков в весенне-летний период [5, 6, 7].

© Агафонов В. А., Негробов В. В., Кузнецов Б. И., Мозолевский И. В., 2016

С рельефом местности, как правило, связаны изменения микроклиматических условий, почвенного и растительного покрова, особенности хозяйственного использования территории. При полном отсутствии кальцефильно-петрофитного компонента, в пределах равнины из естественных типов растительности здесь наиболее широкое распространение получили лугово-степные, луговые (и их экологические варианты), растительные комплексы, которые отчасти охраняются на территории Хоперского государственного заповедника, памятника природы Краснянская степь [8].

Согласно схеме комплексного ботанико-географического районирования европейской части СССР [9], растительный покров исследованной территории расположен на границе двух провинций и подпровинций Евразийской степной области: Среднерусской (Верхнедонской) подпровинции Восточноевропейской лесостепной провинции и Среднедонской подпровинции Причерноморской (Понтической) степной провинции. По характеру растительного покрова исследуемая территория принадлежит к Среднерусской (Верхнедонской) подпровинции.

По ботанико-географическому подразделению Воронежской области [10], исследуемая территория входит в Воронежский округ дубрав, лесостепного комплекса и дерновинно-разнотравных степей, для которого характерно сочетание сельскохозяйственных угодий, островных лесов, песчаных степей на надлуговых террасах и остатков разнотравно-типчачковых степей на водоразделах.

Согласно флористическому районированию Воронежской области [11], исследуемая территория входит, в основном, в состав Аннинско-Эртыльского флористического района Окско-Донского флористического округа.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалами для статьи послужили полевые исследования растительного покрова междуречья рек Савала и Елань. Нами были проанализированы доступные картографические и иные фондовые материалы, а также гербарные сборы с территории района исследований, хранящиеся в Гербариях Воронежского государственного университета (VOR), заповедника «Галичья гора» (VU). При планировании сети линейных маршрутов было предусмотрено посещение всех ландшафтно-геоморфологических единиц. Исследование растительного покрова проводилось

общепринятыми флористическими и геоботаническими методами. Сбор флористического материала проводился на маршрутах при рекогносцировочном обследовании территории и при выполнении опорных флористических и геоботанических описаний. В данной статье приводятся материалы исследования растительного покрова степей и лугов междуречья. Латинские названия растений приведены в соответствии с последним изданием «Определителя» П.Ф. Маевского [12].

Для изучения распределения и динамики растительного покрова применялся вегетационный индекс (NDVI) (Normalized Difference Vegetation Index) – нормализованный относительный индекс растительности, который вычисляется по формуле:

$$NDVI = (NIR - RED) / (NIR + RED),$$

где: NIR – отражение в ближней инфракрасной области спектра; RED – отражение в красной области спектра. Соответственно, плотность растительности (NDVI) в определенной точке изображения равна разнице интенсивностей отраженного света в красном и инфракрасном диапазоне, деленной на сумму их интенсивностей. Анализ данных вегетационного индекса NDVI за определенный временной период позволяет сделать вывод о деградации растительного покрова или, наоборот, о процессах его восстановления [13].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Зональным типом степной растительности исследованной территории являются луговые степи, которые отличаются от настоящих дерновинно-злаковых степей присутствием в травостое помимо доминирующих ксерофильных дерновинных злаков типчака и ковылей значительной доли мезофильных и мезоксерофильных корневищных злаков и разнотравья. Основными эдификаторами и доминантами луговых степей, наряду с такими корневищными злаками, как *Bromopsis riparia*, *Poa angustifolia*, дерновинным типчаком *Festuca valesiaca* s. l., в доагрикультурный период были виды рода *Stipa*, из которых наиболее массовым являлся *S. pennata*. Наши исследования показали, что в лугово-степных сообществах на исследованной территории этот вид является доминантом или кодоминантом в травостое на довольно ограниченных по площади участках, уступая место более устойчивым к выпасу *Stipa capillata* и, особенно, *Festuca valesiaca*.

В настоящее время все местообитания лугово-степной растительности в пределах обследованной территории в наибольшей степени под-

вержены сильному антропогенному воздействию, большей частью коренным образом преобразованы. Наиболее плодородные земли водораздельных участков распаханы и используются для посева сельскохозяйственных культур или заняты садами и огородами. На участках с сохранившимся в той или иной мере естественным растительным покровом и окруженных пашнями, проводится выпас.

Все обследованные лугово-степные растительные сообщества по степени их трансформированности можно разделить на нетрансформированные (естественные, природные), слабо трансформированные с участием синантропных видов, средне трансформированные и существенно трансформированные, флористически сильно обедненные, унифицированные.

Наиболее ценными во флористическом и фитоценотическом отношении и приближающимися к исходным луговым степям, являются слабо трансформированные разнотравно-злаковые, злаково-разнотравные и разнотравно-типчачково-ковыльные и ковыльные сообщества. Проективное покрытие травостоя в таких сообществах составляет 70-100%, численность видов на 1 м<sup>2</sup> в среднем – 25-30, иногда достигает 40 и более видов. В травостое из злаков встречаются, охраняемые на региональном и федеральном уровнях, далеко не повсеместные и в настоящее время охраняемые *Stipa lessingiana*, *S. pennata*. Обильны и нередко выступают как доминанты и кодоминанты в сообществах *Koeleria cristata*, *Poa angustifolia*, *Elytrigia intermedia*, *Festuca valesiaca*, *Bromopsis riparia*. Из бобовых в таких лугово-степных сообществах характерны *Medicago falcata*, *Trifolium montanum*, *Oxytropis pilosa*, *Astragalus onobrychis*, *A. austriacus*. Из представителей других семейств следует особо отметить такие растения, как *Adonis vernalis*, *A. volgensis*, *Campanula stevenii*, *Hyacinthella leucophaea*, *Aster amelloides* и ряд иных, ставших редкими, лугово-степных видов.

Согласно нашим исследованиям, большинство степных сообществ на исследованной территории находится на так называемой типчачковой стадии пастбищной дигрессии. Одним из основных доминантов в таких сообществах выступает *Festuca valesiaca*, нередко в кодоминанты выходит *Artemisia austriaca*. На степных участках развиваются разнотравно-типчачковые, разнотравно-полынно-типчачковые, разнотравно-полынно-типчачковые, ковыльно-типчачковые и типчачковые сообщества. С возрастом

пастбищной нагрузки, травостой в таких сообществах становится изреженным, снижается его продуктивность, широко распространяются виды, успешно переносящие выпас, одновременно угнетаются и вовсе выпадают из травостоя антропофобные представители флоры, что приводит к ее унификации. Флора обогащается также рядом многолетних и однолетних, антропофильных, сорно-рудеральных видов (*Cirsium arvense*, *Bromus squarrosus*, *Setaria pumila*, *Polygonum aviculare* и др.). На сравнительно небольших участках встречаются фитоценозы с доминированием *Stipa capillata* и *Calamagrostis epigeios*, которые чередуются с пырейно-разнотравными сообществами с доминированием далеко не повсеместного в области *Elytrigia lolioides* и довольно обычного *Elytrigia repens*, небольшие фрагменты разнотравно-кострецовых, кострецово-разнотравных сообществ с доминированием *Bromopsis riparia*.

На исследованной территории растительный покров степей представляет собой мозаичный комплекс лугово-степных сообществ и их псаммофитных и гемипсаммофитных вариантов, индицирующих легкий (песчаный, супесчаный) механический состав почв. В травостое таких сообществ нередко такие виды как *Hieracium echinoides*, *Chondrilla graminea*, *Gypsophila paniculata*, *Jurinea cyanoides*, *Herniaria polygama*, *Trifolium arvense*, *Helichrysum arenarium*, *Artemisia austriaca*, *Kochia laniflora*, *Seseli tortuosum*. Из злаков в сообществах встречаются *Stipa pennata*, *S. capillata*, *Cleistogenes squarrosa* и более многочисленные *Elytrigia lolioides*, *E. repens*, *Hierochloa repens*, *Poa bulbosa* проективное покрытие которых иногда достигает 5 %. На сильно сбитых участках из злаков обычны виды родов *Setaria*, *Eragrostis*.

На небольших участках в число доминантов выходят *Agropyron pectinatum*, иногда *A. lavrenkoanum*, формирующие разнотравно-житняковые житняково-разнотравные сообщества, общее проективное покрытие которых достигает 60 %. До 30-50 % проективного покрытия приходится на житняки, с которыми в травостое встречаются такие злаки как *Koeleria cristata*, *Bromopsis riparia*, значительно более редкие *Stipa capillata*, *S. pennata*, бобовые – *Medicago falcata*, *Onobrychis arenaria*, из разнотравья довольно обычны *Potentilla argentea*, *Helichrysum arenarium*, *Inula britannica*, *Galium verum*.

Нередко при сильной антропогенной нагрузке по выположенным склонам и тальвегам степных балок встречаются почти чистые пятна *Urtica*

*dioica*, *Carduus acanthoides* и группировки иных однолетних сорно-рудеральных видов.

В целом естественные лугово-степные растительные сообщества занимают несоразмерно малую часть в сравнении с агроценозами. Флористический состав и структура исследованных степных растительных сообществ соответствуют стадиям пастбищной дигрессии среднего и сильного сбоя. На нераспаханных участках близ населенных пунктов формируются сорно-рудеральные фитоценозы в которых вместо типичных для данных местообитаний доминирующих в травостое злаков (*Stipa pennata*, *S. capillata*, *Festuca valesiaca*, *Bromopsis inermis*, *B. riparia*, *Poa angustifolia* и др.) доминантами и содоминантами выступают *Polygonum aviculare*, *Artemisia absinthium*, *Cyclachaena xanthiifolia*.

В долинах рек Елани и Савалы получили распространение луга, развивающиеся в пойме и на надпойменных террасах. В число факторов, определяющих характер флоры и растительности лугов, помимо антропогенного воздействия входят особенности рельефа и почв. Растительный покров лугов в силу длительного воздействия на него распашки, пастбы скота, сенокосения повсеместно несет черты трансформации. Растительность лугов Елани и Савалы представлена разнотравно-злаковыми, злаково-разнотравными и почти чистыми злаковыми сообществами. В

число доминантов мезофитных луговых фитоценозов из злаков входят *Bromopsis inermis*, *Elytrigia repens*, *Alopecurus pratensis*, *Poa pratensis*, *Festuca pratensis*. Из разнотравья встречаются как луговые, так и прибрежно-лугово-болотные растения: *Achillea salicifolia*, *A. millefolium*, *Cirsium arvense*, *Ranunculus repens*, *Rumex confertus*, *Plantago major*, *Geranium pratense*, *Sanquisorba officinalis* и др. На засоленных участках лугов обильны такие факультативные и облигатные галофиты как *Cirsium canum*, *Geranium collinum*, *Plantago cornuti*, *Silaum silaus*, нередко в сообществах доминируют галофильные злаки *Alopecurus arundinaceus*, *Festuca arundinacea*, *Puccinellia bilykiana*. Отметим, что на внепойменных участках встречаются солонцовые комплексы где среди слабогалофильных разнотравно-узколистномятливо-типчачковых сообществ, встречаются солонцовые пятна с доминированием облигатных галофитов *Artemisia santonica*, *Festuca valesiaca* или *Puccinellia bilykiana*. В составе флоры таких растительных сообществ совокупность галофитов и гликофитов как *Odontites serotina*, *Bassia sedoides*, *Orthantha lutea*, *Limonium tomentellum*, *Psammophiliella muralis*, *Artemisia austriaca*, *Inula britannica*.

На заболоченных участках поймы, вдоль русел рек повышается роль гигромезофильного злака *Agrostis stolonifera*, обширные площади занимают заросли *Phragmites australis*, *P. altissimus*,

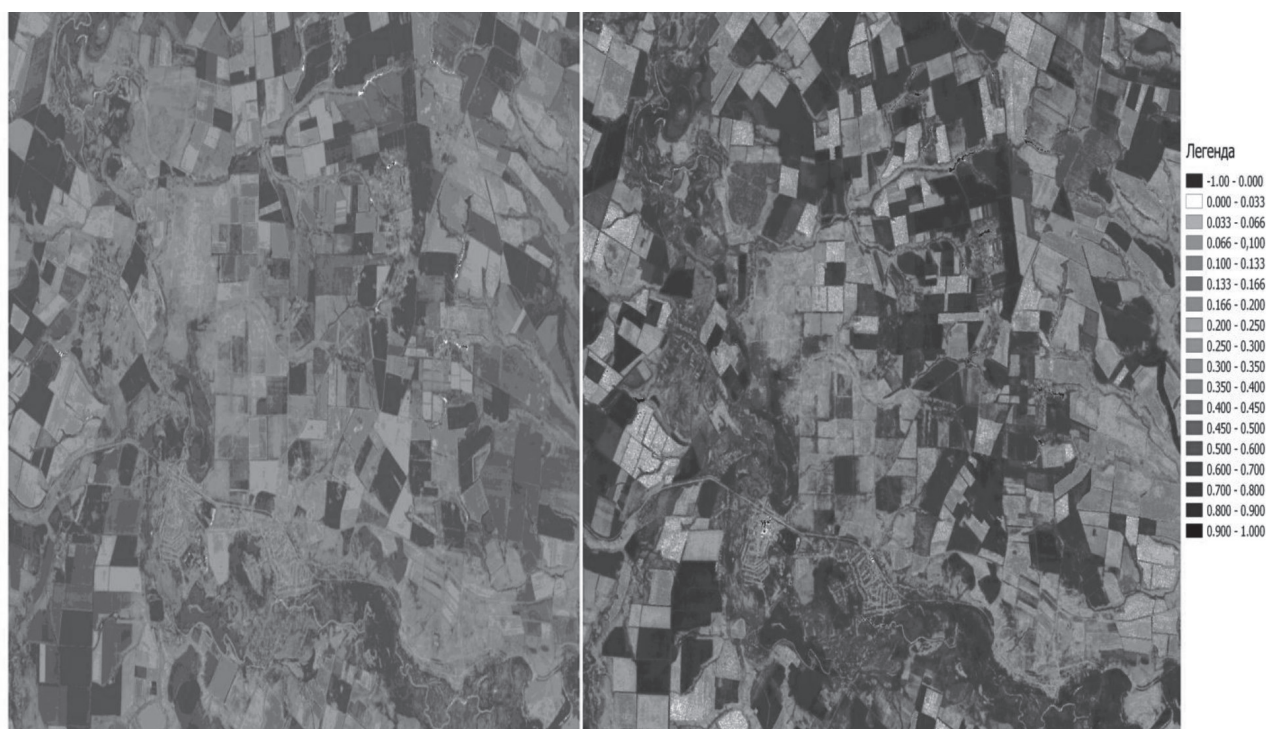


Рис. 1. Карта ВИ NDVI (слева - 11 июля 2015г, справа - 15 июля 2011г).

местами формируются сообщества с доминированием рогозов *Typha latifolia*, *T. angustifolia*, встречаются заросли *Scirpus lacustris*, *S. tabernaemontanii*, и осок (*Carex riparia*, *C. vesicaria*, *C. nigra* и др.). Передки ивняки из *Salix viminalis*, *S. triandra*, *S. pentandra*, *S. cinerea*.

Несмотря на общую картину сильной фрагментации естественного растительного покрова, сопровождающуюся обеднением и унификацией флоры, фитобиота территории междуречья все еще богата редкими и охраняемыми на федеральном и региональном уровнях видами [14,15], в числе которых наряду с представителями степной флоры (*Astragalus asper*, *Centaurea ruthenica*, *Chamaecytisus austriacus*, виды рода *Stipa*, *Iris aphylla*, и др.) существенна галофильная компонента (*Iris halophila*, *Senecio paucifolius*, *Astragalus sulcatus*, *Limonium tomentellum*, *Macroselinum latifolium*, *Chartolepis intermedia*, *Elytrigia pontica*, *Rhaponticum serratuloides* и др.).

Визуальное изучение существующего геоэкологического состояния района исследования по современным спутниковым изображениям говорит о незначительных изменениях в растительном покрове.

Анализируя классифицированные изображения космических снимков Landsat-5TM и Landsat 8 OLI за 2011 и 2015 гг. с использованием ВИ NDVI (Рис. 1), можно сделать следующие выводы:

- в середине июня 2011 г. среднее значение индекса составляет 0,40-0,45, в 2015 значение индекса NDVI незначительно снижается 0,35-0,40;
- количество паровых полей не изменилось;
- в 2015 году наблюдается незначительное (<0,1) уменьшение величины ВИ NDVI в агроценозах, и, как следствие, их продуктивность меньше, чем 2011г;
- уменьшения участков с естественной растительностью не наблюдается, однако величина ВИ NDVI в 2015 году незначительно ниже (<0,1).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования растительного покрова, проведенные на территориях междуречья рек Савала и Елань показали, что интенсивное сельскохозяйственное использование земель привело к сильной фрагментации естественного растительного покрова территории. Участки сохранившейся естественной растительности, не сопоставимые по площади с агроценозами, используются в качестве пастбищ, сенокосов, представляют собой

неудобья на солонцовых комплексах и заболоченных участках пойм рек Елань и Савала. Близ населенных пунктов в растительном покрове особенно ощутимы следы деградации растительных сообществ.

В настоящее время местообитания зональной лугово-степной растительности на исследованной территории в наибольшей степени подвержены антропогенному воздействию и большей частью коренным образом преобразованы. Наиболее ценными во флористическом и фитоценотическом отношении и приближающимися к исходным луговым степям, являются слабо трансформированные разнотравно-злаковые, злаково-разнотравные и разнотравно-типчачково-ковыльные и ковыльные сообщества, которые составляют в настоящее время мизерную долю зональной степной растительности междуречья. Большая часть растительных сообществ луговых степей находится на различных стадиях пастбищной дигрессии, что сопровождается обеднением их видового состава, высокой долей участия в их сложении сбойных антропохорных видов, увеличением разреженности травостоя в связи с падением проективного покрытия.

Растительный покров лугов исследованной территории, также в силу длительного воздействия на него пастьбы скота, сенокосения, повсеместно несет черты трансформации. Особенности рельефа, сложная комплексная природа почвенного покрова обуславливают развитие мозаики тесно соседствующих степных и луговых, галофильных и псаммофильных растительных сообществ, связанных между собой переходами.

Несмотря на все негативные тенденции, наблюдающиеся в растительном покрове, его природный потенциал еще не исчерпан, о чем свидетельствует наличие в составе растительных сообществ антропофобного комплекса редких и охраняемых видов.

Проведенные исследования с использованием методов, основанных на учете различий в спектральном отражении разных каналов оптического диапазона, свидетельствуют о том, что исследуемая территория за 5 лет не претерпела критических изменений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физико-географическое районирование центрально-черноземных областей / Под ред. Ф.Н. Милькова. — Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1961. — 262 с.



2. Раскатов Г.И. Геоморфология и неотектоника территории Воронежской антеклизы / Г.И. Раскатов. — Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1969. — 164 с.
3. Агроклиматические ресурсы Центрально-Черноземных, Орловской и Липецкой областей. — Л.: Гидрометеиздат, 1978. — 119 с.
4. Атлас Воронежской области. — Воронеж, 1994. — 48 с.
5. Ахтырцев А.Б. Гидроморфные почвы и переувлажненные земли лесостепи Русской равнины / А.Б. Ахтырцев. — Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2003. — 224 с.
6. Ахтырцев А.Б. Почвенные комплексы Окско-Донской низменности / А.Б. Ахтырцев // Изв. Воронеж. отд-ния Геогр. о-ва СССР. — 1962. — Вып.4. — С. 161-167.
7. Окско-Донское плоскомерье / Под ред. Ф.Н. Милькова. — Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1976. — 174 с.
8. Кадастр особо охраняемых природных территорий Воронежской области / О.П. Негробов [и др.]. — Воронеж: Воронеж. гос. ун-т, 2001. — 146 с.
9. Исаченко Т.И. Ботанико-географическое районирование // Растительность европейской части СССР / Т.И. Исаченко, Е.М. Лавренко. — Л., 1980. — С. 10 - 20.
10. Камышев Н.С. Растительный покров Воронежской области и его охрана / Н.С. Камышев, К.Ф. Хмелев. — Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1976. — 184 с.
11. Агафонов В.А. Степные, кальцефильные, псаммофильные и галофильные эколого-флористические комплексы бассейна Среднего Дона: их происхождение и охрана / В.А. Агафонов. — Воронеж: Воронежский госуниверситет, 2006. — 250 с.
12. Маевский П.Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. — М.: Товарищество научных изданий КМК, 2014. — 635 с.
13. Мячина К.В. Анализ космических изображений с расчетом NDVI для изучения динамики ландшафтного покрова территории нефтяного месторождения в Оренбургской области / К.В. Мячина // Известия ОГАУ. 2013. №4 (42). URL: <http://cyberleninka.ru/article/n/analiz-kosmicheskikh-izobrazheniy-s-raschetom-ndvi-dlya-izucheniya-dinamiki-landshaftnogo-pokrova-territorii-neftyanogo> (дата обращения: 03.07.2016).
14. Красная книга Воронежской области: в 2 т. / Науч. ред. В.А. Агафонов. — Т.1: Растения. Лишайники. Грибы. — Воронеж: МОДЭК, 2011. — 472 с.
15. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). — М.: Товарищество научных изданий КМК, 2008. — 855 с.

*Воронежский государственный университет  
Агафонов В. А., зав. кафедрой ботаники и микологии;  
Тел. (4732) 208-837  
E-mail: agaphonov@mail.ru*

*Негробов В. В., доцент кафедры ботаники и микологии  
Тел. (4732) 208-837  
E-mail: negrobov@mail.ru*

*Кузнецов Б. И., младший научный сотрудник фармацевтического факультета*

*Мозолевский И. В., аспирант кафедры экологии и земельных ресурсов В  
Тел. (473) 2208-265  
E-mail: devyatova@bio.vsu.ru;*

*Voronezh State University  
Agafonov V. A., head of the department of Botany and Mycology  
Ph.: (4732) 208-837  
E-mail: agaphonov@mail.ru*

*Negrobov V. V., the senior lecturer of the department of Botany and Mycology  
Ph.: (4732) 208-837  
E-mail: negrobov@mail.ru*

*Kuznetsov B. I., junior research assistant of pharmaceutical faculty*

*Mozolevsky I. V., post-graduate of the Ecology and Land Resources Department  
Ph.: (473) 2208-265  
E-mail: devyatova@bio.vsu.ru.*

## ВЛИЯНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЛЬНА МАСЛИЧНОГО – МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ, БИОХИМИЧЕСКИЕ И ПРОДУКТИВНЫЕ АСПЕКТЫ

А. А. Дубцова<sup>1</sup>, А. Г. Высоцкая<sup>2</sup>, Т. Г. Щербатюк<sup>2</sup>, А. В. Чурмасов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия»

<sup>2</sup> ФГБОУ ВПО «Нижегородская государственная медицинская академия»

Поступила в редакцию 8.12.2015 г.

**Аннотация.** Проведены исследования процессов прорастания семян льна масличного в зависимости от различных доз озонного воздействия. Выявлен стимулирующий биологический эффект в отношении интенсивности прорастания семян льна при дозах озонного воздействия  $D=190-750$  мг·мин/м<sup>3</sup> достигающий 16,3-14,5 %. При дозах более 6000 мг·мин/м<sup>3</sup> отмечен подавляющий эффект. Дана оценка изменений биохимических и свободнорадикальных процессов в проростках льна масличного, выращенных из озонированных семян. Установлена оптимальная доза озонного воздействия, повышающая урожай семян на 25,6 %.

**Ключевые слова:** озонирование, лён масличный, биологический эффект, свободнорадикальное окисление, урожайность семян

**Abstract.** The investigation of the processes of germination of seeds of oil flax depending on different doses of ozone exposure. Identified stimulating a biological effect in relation to the intensity of germination of flax seeds at doses of ozone exposure  $D=190-750$  mg·min/m<sup>3</sup> 16,3 up to 14.5 %. At doses of over 6,000 mg·min/m<sup>3</sup> observed inhibitory effect. The estimation of changes in biochemical and free radical processes in the seedlings of flax, grown from seed ozonated. Determined the optimal dose of ozone effects, increases seed yield by 25.6 %.

**Keywords:** ozonation, flax oil, biological effects, free radical oxidation, the yield of seeds

В растительной клетке при нормальных условиях протекают процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ), индуцированные образованием активных форм кислорода [1]. ПОЛ в клетках поддерживается в состоянии баланса благодаря многоуровневой антиоксидантной системе защиты. Воздействие озона, как стрессового фактора, может привести к перестройке метаболизма растений и смещению про-антиоксидантного равновесия.

Озонирование семян с целью улучшения их посевных качеств и активации ростовых процессов остаётся мало изученным направлением в сельскохозяйственном производстве. При этом каждая с/х культура под действием озона проявляет характерные особенности в изменении ростовых процессов. Уже выявлена роль озона на всхожесть

и интенсивность прорастания пшеницы, гороха, картофеля, облепихи, козлятника, сахарной свёклы, при озонировании семян и клубней [2-4]. В настоящее время влияние озона на процессы жизнедеятельности такого ценного и перспективного для сельскохозяйственного производства и медицины растения, как лён масличный, сорт ЛМ-98 (*Linum usitatissimum* L.) совершенно не изучено.

Цель работы: исследовать влияние озонного воздействия на морфофизиологические показатели и свободнорадикальные процессы прорастающих семян льна масличного.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Озон получали методом барьерного разряда из кислорода воздуха на малогабаритном генераторе озона [5]. Перед закладкой опыта семена раскладывали на фильтровальную бумагу в чашки Петри по 50 штук, далее помещали в специальную камеру с регулируемой концентрацией озона.

© Дубцова А. А., Высоцкая А. Г., Щербатюк Т. Г., Чурмасов А. В., 2016

Концентрацию озона в озono-воздушной смеси (ОВС) определяли оптическим методом с помощью спектрофотометра СФ-26, при длине волны 254 нм. В проведённых экспериментах концентрацию озона изменяли от 19 до 600 мг/м<sup>3</sup>, а время озонирования варьировало от 2,5 до 40 мин. Дозу ( $D$ ) озонного воздействия вычисляли как произведение концентрации ( $C$ ) озона в ОВС на продолжительность ( $t$ ) озонирования:  $D = C \cdot t$ . Контрольные семена действию озона не подвергались. После озонирования в чашки Петри с семенами добавляли по 1 мл дистиллированной воды и проращивали в термостате в темноте при температуре 20-22 °С. Проращивание семян проводилось по общепринятым методикам [6]. Каждый лабораторный опыт с фиксированными значениями озонного воздействия проводили в 10 повторностях.

Затем через 4 дня после закладки опыта у исследуемых проростков определяли морфофизиологические показатели: лабораторную всхожесть, длину и массу проростков; биохимические показатели и свободнорадикальную активность.

Количественную оценку свободных радикалов проростков проводили методом индуцированной хемилюминесценции на биохемилюминометре БХЛ-06 [7]. Свободнорадикальное окисление (СРО) оценивали с помощью следующих параметров:  $I_{\max}$  - максимальная интенсивность свечения исследуемой пробы (мВ);  $S$  - (светосумма, мВ·сек) площадь под кинетической кривой развития хемилюминесценции. Параметр обратно пропорционален общей антиоксидантной активности пробы (ОАА), поэтому для удобства при анализе будем использовать показатель  $1/S$  (отн. ед.);  $tg\alpha_1$  и  $tg\alpha_2$  - тангенсы угла наклона кинетической кривой, характеризующие ингибирующую способность исследуемого продукта. Чем больше эти параметры, тем выше ингибирующая способность продукта.

Определение активности ферментов (пероксидаза и полифенолоксидаза) проводили с использованием фотоколориметрического метода [8].

Для изучения влияния озона на ростовые процессы льна в условиях окружающей среды проводились мелкоделяночные полевые опыты. Все повторения полевого опыта размещали на одном опытном участке ( $S=25$  м<sup>2</sup>). Делянки готовили площадью 1,0 м<sup>2</sup> каждая. Для разграничения опытных образцов между делянками оставляли буферные полосы шириной 20 см. [9]. Норма посева проозонированных и контрольных семян составляла 100 семян/м<sup>2</sup> с глубиной высева 3 см.

После появления всходов, ежедневно, у обработанных и контрольных образцов фиксировали высоту растений. Прополка делянок проводилась вручную. Повторность опыта четырехкратная.

При обработке экспериментального материала определяли биологический эффект (БЭ) озонирования - процент отклонения регистрируемого показателя прорастания от контрольного значения. Статистическая обработка полученных результатов проводилась путём оценки достоверности различий, которую определяли по критерию Стьюдента для уровня значимости  $p \leq 0,5$  [9].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов по влиянию озона на интенсивность ростовых процессов, отраженных в длинах ( $L$ ) массах ( $m$ ) проростков льна представлены на рисунке 1. При анализе результатов использовали десятичный логарифм дозы ( $lg D$ ).

На рисунке 1 видно, что большие дозы озона  $lg D > 4,00$  ( $D > 12000$  мг·мин/м<sup>3</sup>) подавляют ростовые процессы (кривая 1). При значении  $lg D < 4,0$  зарегистрирован стимулирующий эффект. Причём в интервале  $lg D$  1,68-3,20 этот эффект достоверно отличается от контроля. При дозе  $lg D = 2,28$  ( $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup>) отмечено максимальное значение БЭ( $L$ ), достигающее 16,3 %.

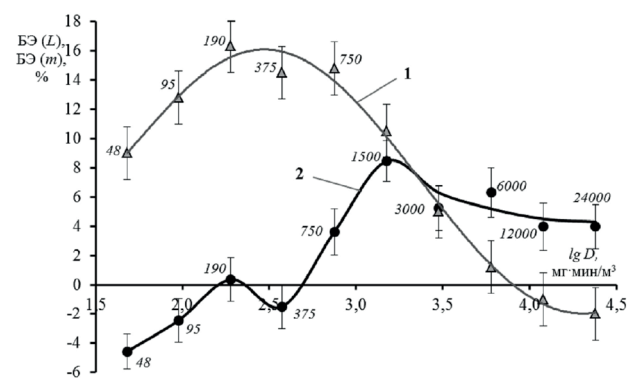


Рис. 1. Зависимость биологического эффекта длины (1) и массы (2) проростков льна от логарифма дозы озонного воздействия на его семена

В отношении массы опытных проростков наблюдается обратная зависимость. Процент отклонения массы проростка в опыте при дозах озона  $lg D$  1,68-2,57 ( $D = 48-375$  мг·мин/м<sup>3</sup>) достоверно ниже его контрольного значения (кривая 2). Положительный БЭ( $m$ ) наблюдается в диапазоне доз озона  $lg D$  2,88-4,38 ( $D = 750-24000$  мг·мин/м<sup>3</sup>). Наибольшее превышение массы проростка над контролем отмечено при дозе озона  $D = 1500$  мг·мин/м<sup>3</sup> и составляет 8,5 %.

Лабораторная всхожесть озонированных семян статически не отличалась от контроля, что, по-видимому, связано с использованием семян последнего срока сбора, всхожесть которых близка к 100 %.

Для дальнейшего анализа были выбраны образцы проростков, выращенных при озонировании семян дозами озона:  $D=190 \text{ мг}\cdot\text{мин}/\text{м}^3$  - соответствующая максимальному стимулирующему эффекту по длине и  $D=6000 \text{ мг}\cdot\text{мин}/\text{м}^3$  - соответствующая началу подавления ростовых процессов от действия ОВС.

Проведённый биохимический анализ тканей всех выделенных групп проростков льна не позволил обнаружить существенных изменений в содержании жира, каротина и макроэлементов, таких как калий и фосфор. Однако содержание кальция у всех озонированных образцов относительно контроля повысилось на 16,7 %. Динамика содержания низкомолекулярных сахаров, крахмала и протеинов в проростках льна в зависимости от действия озона представлена на рисунке 2.

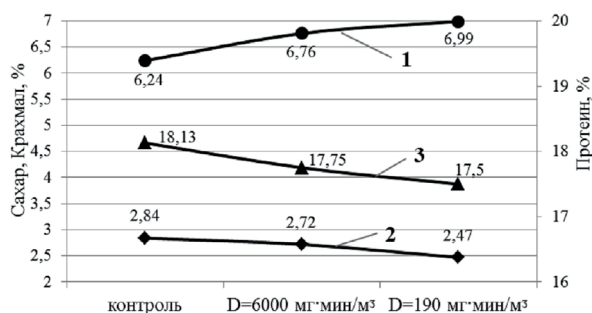


Рис. 2. Динамика содержания сахара (1), крахмала (2), протеина (3) в контроле и проростках льна выращенных из озонированных семян при дозах озона 6000 и 190 мг·мин/м³

Из полученных результатов можно предположить, что при обработке семян озоном у проростков гидролиз крахмала проходил интенсивней контрольной группы. При дозах озона 6000 и 190 мг·мин/м³ содержание крахмала достоверно снижалось относительно контроля на 4,2 и 13,0 % соответственно (рис. 2, кривая 2). Отметим, что в результате ускорения процессов гидролиза крахмала содержание низкомолекулярных сахаров в опытных проростках возросло (рис. 2, кривая 1). Стоит отметить обратную корреляционную связь между показателями по содержанию сахаров и протеинов в проростках льна.

Оценка максимальной интенсивности хемилюминесценции, характеризующая начальные

этапы радикалообразования, позволила определить интенсивность свободнорадикальных реакций в проростках льна масличного в зависимости от дозы озона (рис.3 а). Зарегистрировано, что при озонировании семян в их проростках значение показателя  $I_{\text{max}}$  по сравнению с контролем повышается для дозы озона 190 мг·мин/м³ на 36,2 %, а для  $D=6000 \text{ мг}\cdot\text{мин}/\text{м}^3$  на 15,8 %. Чем выше показатель  $I_{\text{max}}$ , тем больше свободных радикалов образуется в проростках и как следствие возрастает интенсивность ПОЛ.

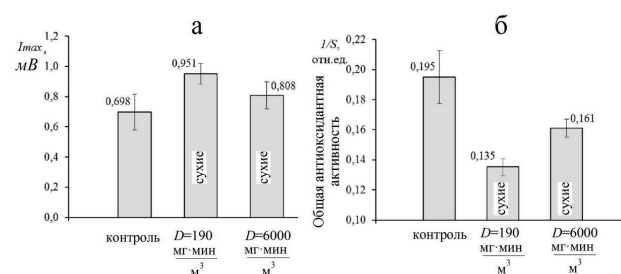


Рис. 3. Максимальная интенсивность хемилюминесценции (а) и общая антиоксидантная активность (б) экспериментальных проростков выращенных из семян при озонировании дозами 190 и 6000 мг·мин/м³

Изменение состояния антиоксидантной системы защиты в проростках льна от действия озона оценивали по ОАА, значению тангенса угла наклона кинетической кривой и активности ферментов пероксидазы и полифенолоксидазы.

Значения тангенсов угла наклона кинетической кривой ( $tga_1$  и  $tga_2$ ), достоверно возрастают для всех исследуемых образцов (табл.1). Причём максимальные значения данных показателей и соответственно наибольшая ингибирующая способность, отмечены для проростков, у которых от действия озона наблюдается максимальный стимулирующий биологический эффект по длине  $D=190 \text{ мг}\cdot\text{мин}/\text{м}^3$ .

Таблица 1  
Тангенсы угла наклона кинетической кривой развития хемилюминесценции ( $tga_1$  и  $tga_2$ ) (различия достоверны при  $p \leq 0,05$ )

Образцы, мг·мин/м³	$tga_1 \pm \Delta tga_1$ , рад.	$tga_2 \pm \Delta tga_2$ , рад.
Контроль	1.128±0.271	-0.237±0.064
D=190 мг·мин/м³	1.551±0.172	-0.295±0.039
D=6000 мг·мин/м³	1.284±0.214	-0.253±0.072

При озонировании семян в исследуемых проростках льна наблюдается достоверное снижение

общей антиоксидантной активности по сравнению с контролем (рис. 3 б). При дозе  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup> у проростков выявлена наименьшая ОАА, которая ниже контроля на 30,8 %.

В таблице 2 отображены данные об активности антиоксидантных ферментов пероксидазы и полифенолоксидазы в проростках озонированных семян. В опытах выявлено достоверное снижение активности обоих ферментов по сравнению с контролем.

Для того чтобы узнать, как отразились морфометрические и биохимические изменения в проростках озонированных семян на их дальнейший рост и развитие, провели мелкоделяночные полевые опыты. Посев контрольных и обработанных озоном семян ( $D=190$  и  $6000$  мг·мин/м<sup>3</sup>) в подготовленные делянки проводился в первой декаде июня.

Таблица 2

Активность антиоксидантных ферментов пероксидазы и полифенолоксидазы для исследуемых групп проростков (различия достоверны при  $p \leq 0,05$ )

Образцы	Активность пероксидазы, отн.ед.	Активность полифенолоксидазы, отн.ед.
Контроль	0.243±0.007	0.409±0.010
$D=190$ мг·мин/м <sup>3</sup>	0.110±0.005	0.320±0.009
$D=6000$ мг·мин/м <sup>3</sup>	0.160±0.009	0.155±0.007

В ходе полевых испытаний было отмечено, что самая высокая всхожесть наблюдалась у образцов с  $D=190$  –  $68 \pm 3$  %, наименьшая у образцов с  $D=6000$  –  $45 \pm 5$  % (контроль –  $60 \pm 3$  %).

Полученные результаты средних длин растений, за период от появления всходов до начала цветения, представлены в виде значений биологического эффекта по высоте стояния растения (рисунки 4).

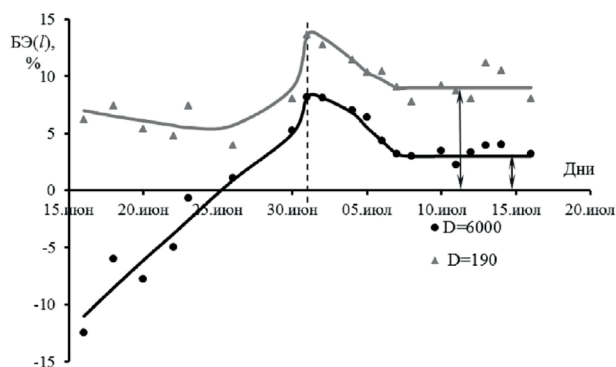


Рис. 4. Графики биологического эффекта по высоте растений, выращенных из семян, обработанных дозой озона  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup> и  $D=6000$  мг·мин/м<sup>3</sup> в зависимости от даты наблюдений

Как видно из графиков на начальных стадиях роста (16 июня) всходы льна, обработанные дозой озона  $D=6000$  мг·мин/м<sup>3</sup> существенно отстают в развитии относительно контроля  $БЭ(л) = -12,0$  %, а у семян обработанных дозой озона  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup> отмечается положительный биологический эффект по высоте растений, составляющий  $БЭ(л) = 7,5$  %. К 26 июня опытные растения  $D=6000$  переходили в стадию интенсивного роста и начинали перерастать контроль, а для образцов  $D=190$  темп роста менялся незначительно.

К дате 1 июля (25 дней от посева) у озонированных образцов относительно контроля наблюдали выраженные пики: для  $D=190$  значение пика составляло 13,6 %, для  $D=6000$  – 8,2 %. Через несколько дней пики плавно опустились до определенного уровня, с сохранением стабильной тенденции превышающей контроль, для растений  $D=190$  в среднем на 9,0 %, для  $D=6000$  на 3,0 %.

Появление у озонированных образцов выраженных пиков можно обосновать тем, что у них фаза «елочки» заканчивается раньше, чем у контроля. После прохождения фазы «елочки» у льна наступает фаза максимального прироста, характеризующаяся высокими темпами роста растения в высоту, и продолжается вплоть до начала цветения. Как только контрольные растения переходят в фазу максимального прироста, они начинают догонять озонированные образцы в высоту и пики плавно опускаются.

После наступления фазы цветения, измерения высоты растений прекращали. Дальнейшие исследования продолжались в период созревания семян, путем сбора их урожая. Результаты, полученные после сбора урожая семян льна, представлены в таблице 3.

У опытных образцов  $D=190$  количество коробочек на одном растении превышает другие исследуемые образцы и составляет в среднем  $160 \pm 13$  штук, что выше контроля на 10,3 %, для  $D=6000$  это значение ниже контроля и равно  $130 \pm 11$  шт. Самый высокий урожай получен у образцов  $D=190$  –  $506 \pm 49$  г/м<sup>2</sup>, за счёт повышенной всхожести и большего количества коробочек на растении, чуть ниже –  $403 \pm 56$  г/м<sup>2</sup> у контроля. Самый низкий урожай –  $271 \pm 52$  г/м<sup>2</sup>, полученный у образцов  $D=6000$ , связан с двумя факторами: низкой полевой всхожестью ( $45 \pm 5$  %) и меньшим содержанием коробочек на растении ( $130 \pm 11$  шт.). Получили, что при предпосевном озонировании семян дозой  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup> урожайность семян повышается на 25,6 %.

Опытные данные, полученные после сбора урожая семян льна

Образец	Среднее кол-во коробочек $(\bar{N} \pm \Delta N)$ , шт./раст.	Среднее кол-во семян в коробочке $(\bar{n})$ , шт.	Среднее кол-во семян на растение $(\bar{N} \cdot \bar{n})$ , шт.	Масса 1000 семян ( $m$ ), г	Урожай семян, $\frac{г}{м^2}$ $Y = \frac{Всхож \cdot \bar{N} \cdot \bar{n} \cdot m}{1000}$	Содержание жир, г/кг
Контроль	145±13	6±0.2	873±78	7,70±0,01	403±56	398.0
$D=190$	160±13	6±0.2	961±75	7,75±0,02	506±49	407.0
$D=6000$	130±11	6±0.2	783±63	7,70±0,01	271±52	391.0

Для полученного урожая семян провели анализ на содержание жира, важного показателя для масличных культур. У семян собранных с образцов  $D=190$  относительно контроля наблюдается повышение жира на 2.3 %, а для семян собранных с образцов растений  $D=6000$  содержание жира снижается на 1,8 %.

Как видно из полученных результатов изменение метаболической активности опытных проростков на стадиях прорастания отразилось в дальнейшем на полевой всхожести, характере развития растений и урожае семян. Можно предположить, что в процессе роста и развития у растений, выращенных из семян, обработанных дозой озона  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup>, увеличивается синтез гормона цитокинина, отвечающего за клеточное деление, активацию ростовых процессов и активное развитие семян и плодов [10, 11].

Анализируя результаты собственных исследований и результаты, полученные учёными для других сельскохозяйственных культур [2, 3, 4, 12] можно заключить, что озон способен выступать как инициатор пусковых механизмов прорастания и регулировать их морфофизиологические процессы. Стоит отметить схожие данные по влиянию озона на с/х культуры. К примеру, в исследованиях Д.В. Данилова [4] выявлено, что обработка семян сахарной свёклы ОВС повышает энергию прорастания и интенсификацию роста.

В опытах М.А. Сигачёвой [12] под влиянием предпосевного озонирования в исследуемом растительном материале снижалось содержание крахмала, содержание сахаров увеличивалось. Аналогичные результаты получены в наших исследованиях и в работах А.А. Гавриловой [3].

Анализируя труды [1, 10, 11] установили, что под действием стрессовых факторов в растениях возникают процессы свободнорадикального окисления аналогичные тем, которые получены в наших исследованиях.

## ВЫВОДЫ

- Выявлен стимулирующий эффект в отношении интенсивности прорастания семян льна при дозах озонного воздействия 90 - 750 мг·мин/м<sup>3</sup>. Процент отклонения от контроля при этих дозах составляет 12.8-16.3 %.

- На фоне увеличения количества свободных радикалов и соответственно инициации ПОЛ озном в проростках льна наблюдается значительное снижение общей антиоксидантной активности.

- Наибольшая полевая всхожесть, наилучшие показатели роста и развития растений в длину, а также самый высокий урожай семян получен у растений льна, выращенных из семян, обработанных дозой озона  $D=190$  мг·мин/м<sup>3</sup>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полесская О.Г. Растительная клетка и активные формы кислорода: учебное пособие / О.Г. Полесская // Под ред. И.П. Ермакова. — М: КДУ, 2007. — 140 с.
2. Резчиков, В.Г. Влияние озона на прорастание семян гороха и облепихи / В.Г. Резчиков А.В. Чурмасов, А.А. Гаврилова, Е.А. Соколова // Техника в сельском хозяйстве. — 1998. — № 3. — С. 14–17.
3. Гаврилова А.А. Эколого-физиологические особенности действия озона и информационных СВЧ и КВЧ электромагнитных излучений на модельные биосистемы: дис. на соиск. учен. степ. канд. био. наук : 03.03.01 / Гаврилова А.А. ; Нижегородская гос. с.х. академия. — Нижний Новгород, 2012. — 173 с.
4. Данилов Д.В. Влияние физических факторов и озono-воздушного потока на посевные качества семян и урожайность корнеплодов сахарной свёклы: автореф. дисс. ... канд. сельс. наук / Д.В. Данилов; Ставропольский ГАУ. — Ставрополь, 2010. — 24 с.
5. Резчиков В.Г. Генератор для получения озono-воздушной смеси и его применение. / В.Г. Резчиков, А.В. Чурмасов, А.А. Гаврилова // Тез докл.

II Нижегород. Сессии молодых ученых, Н.Новгород, 1977. — С. 223.

6. ГОСТ 12038-84 Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести. — М.: Стандартинформ, 2011. — 30 с.

7. Патент РФ № 2284027, МПК С1 2284027. Способ количественной оценки свободных радикалов в пшеничных зародышах методом хемилюминисценции. Шевцов А.А., Зяблова Т.В., Бондаренко О.А., Капранчиков В.С., Фролова Л.Н. Оpubл. 20.09.2006. Бюл. № 26. — 6 с.

8. Методы биохимического исследования растений. Изд. 2-е, перераб. и доп. Под ред. А.И. Ермакова. — Л.: «Колос», 1972 — 456 с.

*ФГБОУ ВО «Нижегородская государственная сельскохозяйственная академия»*

*Чурмасов А. В., доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедры физики и прикладной механики.*

*Тел.: 8(831) 462-70-01*

*Дубцова А. А., аспирант, старший лаборант кафедры физики и прикладной механики*

*Тел.: 89601875613*

*E-mail: dubtsova1988@mail.ru*

*ФГБОУ ВПО «Нижегородская государственная медицинская академия»*

*Щербатюк Т. Г., доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой биологии.*

*Тел.: 8(831) 438-02-05*

*Высоцкая А. Г., Аспирант кафедры биологии.*

*Тел.: 8(831) 438-02-05*

9. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта / Б.А. Доспехов. — М.: ИД Альянс, 2011. — С. 352.

10. Медведев С.С. Физиология растений. Учебник для университетов / С.С. Медведев. — С.-Пб.: Изд-во СПбГУ, 2004. — 336 с.

11. Физиология растений: учебник для студентов вузов / Н.Д. Алехина, Ю.В. Балнокин, В.Ф. Гавриленко и др.; под ред. И.П. Ермакова. — М.: Издательский центр «Академия», 2005. — 640 с.

12. Сигачёва М.А. Влияние предпосевного озонирования семян на урожайность и качество зерна яровой и мягкой пшеницы в кузнецкой лесостепи: дис. ... канд. с/х наук: 06.01.01 / М.А. Сигачёва. — Кемерово, 2014. — 152 с.

*Nizhny Novgorod State Agricultural Academy  
Churmasov A. V., Doctor of Biological Sciences,  
Professor, head to the chair of Physics and Applied  
Mechanics*

*Ph.: 8(831) 462-70-01*

*Dubtsova A. A., post-graduate student. Senior  
assistant in the chair of Physics and Applied  
Mechanics.*

*Ph.: 89601875613*

*E-mail: dubtsova1988@mail.ru*

*Nizhny Novgorod State Medical Academy  
Shcherbatyuk T. G., doctor of biological Sciences,  
Professor, head of Department of biology*

*Ph.: 8(831) 438-02-05*

*Vysotsky Alexandra G., post-graduate student,  
department of biology.*

*Ph.: 8(831) 438-02-05*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНИМАЛЬНОГО КОЛИЧЕСТВА АНАЛИЗИРУЕМЫХ БУККАЛЬНЫХ ЭПИТЕЛИОЦИТОВ НА ПРЕПАРАТЕ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ МИКРОЯДЕРНОГО ТЕСТА

Н. А. Соболева<sup>1</sup>, В. Н. Калаев<sup>2</sup>, М. С. Нечаева<sup>1</sup>, Е. А. Калаева<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко»  
Министерства здравоохранения Российской Федерации.

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 01.07.2016 г.

**Аннотация.** Обсуждается проблема получения статистически значимых результатов при заданном уровне доверительной вероятности для редких событий (обнаружение аберрантных клеток). Проведены расчеты для определения минимального объема выборки по формуле Животовского и на основании закона распределения Пуассона. Получены весьма близкие значения, но формула Животовского не требует размышлений о характере распределения выборки. Минимальный объем обследуемой выборки для получения результата с заданной доверительной вероятностью при частоте встречаемости аберрантных клеток 1 - 6 на 1000 находится в интервале 500 - 3000 клеток при  $P = 0.95$ ; 767 - 4600 клеток при  $P = 0.99$ ; 1150 - 6900 клеток при  $P = 0.999$ .

**Ключевые слова:** микроядерный тест, минимальный объем выборки, формула Животовского закон распределения Пуассона, уровень значимости.

**Abstract.** The problem of obtaining statistically significant results for a given level of probability of rare events (detection of aberrant cells) is discussed. The calculations to determine the minimum sample size using Zhivotovsky's formula and the Poisson's law of the distribution was held. It has been obtained very similar values, but Zhivotovsky's formula does not require a reflection on the nature of the sample distribution. The minimum volume of the examined sample to obtain the result with a predetermined probability of occurrence at the frequency of aberrant cells 1 - 6 on 1000, is in the range 500 - 3000 cells at  $P = 0.95$ ; 767 - 4600 cells at  $P = 0.99$ ; 1150 - 6900 cells at  $P = 0.999$ .

**Keywords:** micronucleus test, the minimum sample size, Zhivotovsky's formula, Poisson's law of the distribution, the level of significance.

Микроядерный тест буккального эпителия последние десятилетия активно используется учеными многих стран для выявления влияния факторов различной этиологии на генетический гомеостаз человека [1 - 7]. Однако до сих пор нет общепринятого мнения о необходимом для анализа количестве эпителиальных клеток. Некоторые исследователи просматривают до 500 клеток [8 - 10] на препарате, большинство ученых анализируют не менее 1000 [11 - 18] или 2000 клеток [19 - 23]. Martino-Roth [24] и Hol-

land [25] советуют анализировать до 3000 клеток. Tolbert [26] считает необходимым просматривать не менее 1000 клеток с увеличением их числа до 2000 - 3000 в случаях, если было найдено менее 5 клеток с микроядрами. Kashyap [6] отмечает, что хотя в большинстве исследований просматривают от 1000 до 3000 клеток, существует предположение о необходимости учета 10000 клеток для получения статистически значимых результатов.

Средняя частота встречаемости клеток с микроядрами у здорового человека 18 - 45.7 лет по данным Мамуйлова и соавт. [22] равна 0.63 - 0.64 %; по мнению Юрченко [20] - 0.33 %. В исследованиях Буториной [27] у детей в возрас-



те 3 - 7 лет средняя частота встречаемости клеток с микроядрами составила  $1.1 \pm 0.2$  %; Беляевой [28] для детей в возрасте 5 - 8 лет фоновый уровень эпителиоцитов с микроядрами установлен в диапазоне  $0.42 \pm 0.25$  %. Средняя частота встречаемости микроядер в исследованиях Соболев [29] составила  $2.5 \pm 0.11$  %. Dawasaz [30] у испытуемых в возрасте 21 - 40 лет обнаружил в среднем 5,21 клеток с микроядрами на 2000 просмотренных клеток. Nersesyan [1] говорит об 1 - 3 микроядрах на 1000 клеток. Kashyap [6] отмечает, что диапазон частот встречаемости клеток с микроядрами достаточно широк (0.05 - 11.5 клеток на 1000), но в среднем колеблется между 0.5 и 2.5 на 1000 клеток.

Несовпадение данных, по-видимому, обусловлено различиями в методиках при выполнении теста разными авторами.

В связи с вышеизложенным целью исследования явилось обоснование минимального размера выборки при проведении микроядерного теста с заданной доверительной вероятностью  $P$  95.0 %, 99.0 %, 99.9 %.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Известна формула Животовского (1), представленная им в 1991 году в книге «Популяционная биометрия» [31]:

$$N = \frac{\ln(1-P)}{\ln(1-\pi)}, \quad (1)$$

где  $P$  – заданная вероятность наличия хотя бы одной особи с искомым признаком;  $\pi$  – частота искомого признака в генеральной совокупности,  $N$  – объём выборки, в которой будет присутствовать искомым объект.

Значение  $N$  округляют в большую сторону в случае нецелого числа. Объёмы выборок для различных значений генеральной частоты  $\pi$  рассчитаны Л.А. Животовским и представлены в табл. 1.

Опираясь на данные о средней частоте встречаемости клеток с нарушениями у здоровых индивидуумов (0.1 – 0.3 %), нами было рассчитано количество клеток, которое необходимо анализировать на препарате при проведении микроядерного анализа в буккальном эпителии с учетом

закона распределения в выборке для получения результата с заданной доверительной вероятностью.

Если учитывать, что распределение вероятностей встречаемости клеток с патологиями не подчиняется нормальному закону, а связано с биномиальным распределением, то можно опереться на закон Пуассона, который, как известно, является предельным для биномиального распределения, если одновременно устремлять число опытов  $n$  к бесконечности, а вероятность  $p$  – к нулю, причем их произведение  $np$  сохраняет постоянное значение  $np = a$ . [32]:

$$P_{m,n} = C_n^m p^m (1-p)^{n-m}, \quad (2)$$

где  $P$  – доверительная вероятность,  $n$  – число испытаний,  $m$  – число «успехов» (обнаружения aberrantных клеток),  $p$  – средняя частота встречаемости искомого признака в выборке;  $C_n^m$  – число сочетаний из  $n$  исходов по  $m$  раз ( $C_n^m = n! / m! (n-m)! /$

Это предельное свойство биномиального закона часто находит применение на практике. Допустим, производится большое количество независимых опытов  $n$ , в каждом из которых событие  $A$  имеет очень малую вероятность  $p$ . Тогда для вычисления вероятности  $P_{m,n}$  того, что событие  $A$  появится ровно  $m$  раз, можно воспользоваться приближенной формулой (3):

$$P_{m,n} \approx \frac{(np)^m}{m!} e^{-np}, \quad (3)$$

где  $np = a$  – параметр закона Пуассона, которым приближенно заменяется биномиальное распределение.

Вероятность нулевого события равна по данной формуле  $P_n(0) = e^{-np}$ . Вероятность противоположного события равна  $1 - e^{-np}$ .

Пусть вероятность того, что в случайно взятом материале буккального эпителия человека будет найдена клетка с микроядром равна  $p = 0.003$ . Считая применимым закон редких событий, вычислим, сколько клеток буккального эпителия необходимо просмотреть, чтобы с вероятностью  $P = 0.95$  найти хотя бы одну клетку с микроядром.

События «найден клетка с микроядром» (обозначим через  $P$ ) и «не найдена ни одна клет-

Таблица 1

Объём выборки  $N$ , в которой с вероятностью  $P$  хотя бы одна особь имеет признак, распространенный в исследуемой группе с частотой  $\pi$  [31]

Вероятность $P$	Генеральная частота признака $\pi$				
	0.05	0.01	0.001	0.0001	0.00001
0.950	59	299	3000	30000	300000
0.990	90	495	4600	46000	461000
0.999	135	688	6900	69000	691000

ка с микроядром» (обозначим через  $Q$ ), очевидно, являются противоположными. Следовательно,  $P + Q = 1$ , откуда

$$P = 1 - Q = 1 - P_n(0) = 1 - e^{-a} \quad (4)$$

По условию  $P = 0.95$ , следовательно  $e^{-a} = 0.05$ , откуда  $a = np = 3$ , то есть  $n = a/p = 3 / 0.003 = 1000$ .

Таким образом, искомое количество клеток, которое необходимо исследовать, чтобы с вероятностью  $P = 0.95$  найти хотя бы одну клетку с микроядром при  $p = 0.003$  равно 1000 штук.

Аналогично вычислим, сколько необходимо рассмотреть клеток, чтобы, например, с вероятностью  $P = 0.98$  найти хотя бы одну клетку с микроядром. По условию  $P = 0.98$ , или  $1 - e^{-a} = 0.98$ . Откуда  $e^{-a} = 0.02$ . Найдем  $e^{-3.9} = 0.02$ ,  $np = 3.9$ . Отсюда  $n = 3.9 / 0.003 = 1300$ . Таким образом, надо просмотреть 1300 клеток, чтобы найти хотя бы одну клетку с патологией с вероятностью  $P = 0.98$ .

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты проведенных вычислений для определения объема выборки (в нашем случае - количества клеток буккального эпителия человека, необходимого для обнаружения хотя бы одной клетки с патологией ядра при проведении микроядерного анализа) при различных значениях частоты  $p$  и доверительной вероятности  $P$  представлены в табл. 2.

Таблица 2

*Минимальное число клеток буккального эпителия человека, необходимое для выявления с заданной вероятностью хотя бы одной клетки с патологией ядра при проведении микроядерного анализа*

Частота встречаемости клеток с микроядрами на 1000 клеток	Заданная доверительная вероятность		
	$P=0.95$	$P=0.99$	$P=0.999$
1	3000	4600	6900
2	1500	2300	3450
3	1000	1534	2300
4	750	1150	1725
5	600	920	1380
6	500	767	1150

Следует заметить, что вычисления по формулам (1) и (4) дают идентичные результаты. Вместе с тем, формула Животовского (1) не требует размышлений о характере распределения выборки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно сделать вывод, что минимальное число клеток, которое необходимо анализировать на препарате при проведении ми-

кроядерного анализа в буккальном эпителии, для получения результата с заданной доверительной вероятностью при частоте встречаемости аберрантных клеток 1 - 6 на 1000, находится, соответственно, в интервале от 3000 до 500 при  $P=0.95$ ; от 4600 до 767 при  $P=0.99$ ; от 6900 до 1150 при  $P=0.999$ .

Данные табл. 1, 2 свидетельствуют о том, что объем выборки возрастает при увеличении значения задаваемой доверительной вероятности  $P$  и уменьшении частоты встречаемости искомого признака. Как отмечает Л.А. Животовский, «это означает, что если мы хотим с большей «надежностью»  $P$  гарантировать обнаружение нужной редкой особи, то мы должны быть готовы к «просеиванию» выборки большей численности».

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014 – 2016 годы. Проект № 1035.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Использование микроядерного теста на эпителии слизистой оболочки щеки человека / В.В. Юрченко [и др.] // Гигиена и санитария. — 2008. — № 6. — С. 53 – 56.
2. Nersesyan A.K. The micronucleus assay in exfoliated human cells: a mini – review of papers from the CIS / A.K. Nersesyan, A.I. Ilin // Цитология и генетика. — 2007. — V. 41, № 2. — P. 56 – 66.
3. Сычева Л.П. Цитогенетический статус эксфолиативных клеток человека как биомаркер генотоксического, цитотоксического и канцерогенного действия факторов окружающей среды / Л.П. Сычева, В.С. Журков, Ю.А. Ревазова // 5 Съезд Вавиловского общества генетиков и селекционеров, посвященный 200-летию со дня рождения Ч. Дарвина. — М., 2009. — Ч. 2. — С. 352.
4. Buccal micronucleus cytome assay / P. Thomas [et al.] // Nature Protocols. — 2009. — V. 4. — P. 825 – 837.
5. The HUMAN MicroNucleus project on exFOliated buccal cells (HUMN(XL)): The role of life-style, host factors, occupational exposures, health status, and assay protocol / S. Bonassi [et al.] // Mutation Research. — 2011. — V. 728, № 3. — P. 88–97.
6. Kashyap B. Micronuclei assay of exfoliated oral buccal cells: Means to assess the nuclear abnormalities in different diseases / B. Kashyap, P.S. Reddy // Journal of Cancer Research and Therapeutics. — 2012. — V.8, № 2. — P. 184–191.
7. Калаев В.Н., Артюхов В.Г., Нечаева М.С. Микроядерный тест буккального эпителия рото-

вой полости человека: проблемы, достижения, перспективы / В.Н. Калаев, М.С. Нечаева, В.Г. Артюхов // Цитология и генетика. — 2014. — Т. 48, № 6. — С. 62 - 80

8. Горовая А.И. Использование цитогенетического тестирования для оценки экологической ситуации и эффективности оздоровления детей и взрослых природными адаптогенами / А.И. Горовая, И.И. Климкина // Цитология и генетика. — 2002. — Т. 36, № 5. — С. 21 – 25.

9. Микроядерный тест в буккальном эпителии детей, проживающих в районах Центрально-Черноземного региона с различным уровнем антропогенного загрязнения окружающей среды / С.С. Карпова [и др.] // Актуальные проблемы медицины и биологии: сб. науч. раб. — Томск, 2003. — Вып. 2. — С. 58 – 62.

10. Increased frequency of micronuclei in diabetes mellitus patients using pioglitazone and glimepiride in combination / Noor Ahmad Shaik [et al.] // Food and Chemical Toxicology. — 2010. — V. 48, № 12. — P. 3432 – 3435.

11. Левински М. В. Анализ встречаемости клеток с микроядрами в буккальном эпителии и уровень сывороточных антител среди детского и взрослого населения, проживающего в различных районах города Кишинева / М.В. Левински, В.Н. Калаев, А.К. Буторина // Курский научно-практический вестник «Человек и его здоровье». — 2008. — № 2. С. 12 – 17.

12. Джамбетова П. М. Оценка влияния загрязнения почв нефтепродуктами на цитогенетический статус и показатели апоптоза в клетках буккального эпителия у детей / П.М. Джамбетова, Л.Г. Молочаева, А.Б. Махтиева // Экологическая генетика человека. — 2009. — Т. 7, № 4. — С.34 – 40.

13. Калаев В.Н. Цитогенетический мониторинг: методы оценки загрязнения окружающей среды и состояния генетического аппарата организма: учебное пособие / В.Н. Калаев, С.С. Карпова. — Воронеж: ИПЦ ВГУ, 2004. — 80 с.

14. Genotoxic effects of X-rays on keratinized mucosa cells during panoramic dental radiography / E.M.M. Cerqueira [et al.] // Dentomaxillofacial Radiology — 2008. — № 37. — P. 398–403.

15. Изменение частоты встречаемости клеток с микроядрами в буккальном эпителии военнослужащих в течении года / В.Н. Калаев [и др.] // Актуальные проблемы охраны здоровья лиц молодого возраста: сб. материалов. — Брянск, 2010. — С. 128 – 134.

16. Palaskar S. Evaluation of micronuclei using Papanicolaou and May-Grunwald-Giemsa stain in individuals with different tobacco habits – a comparative study / S. Palaskar, C. Jindal // Journal of Clinical and Diagnostic Research. — 2010. — V. 4. — P. 3607–3613.

17. Biomonitoring of genotoxic and cytotoxic effects of gingival epithelial cells exposed to digital panoramic radiography / A. Pai [et al.] // Journal of Orofacial Sciences.—2012.—V.4,№2.—P.124–128.

18. Cytogenetic abnormality in exfoliated cells of buccal mucosa in head and neck cancer patients in the Tunisian population: Impact of different exposure sources / R. Khelifi [et al.] // BioMed Research International. — 2013. — V. 2013. — <http://dx.doi.org/10.1155/2013/905252/>

19. Ramirez A. Micronucleus investigation of alcoholic patients with oral carcinomas / A. Ramirez, P. H. Saldanha // Genetics and Molecular Research. — 2002. — V. 1, № 3. — P. 246 – 260.

20. Анализ частоты микроядер и ядерных аномалий в эпителиальных клетках слизистой щеки у женщин, контактирующих с диоксинами / В.В. Юрченко [и др.] // Токсикологический вестник. — 2000. — № 3. — С. 2 – 6.

21. Голубь А.А. Выявление микроядер в эпителии слизистой оболочки полости рта у курящих студентов / А.А. Голубь, Т.С. Чемикосова, О.А. Гуляева // Проблемы стоматологии. — 2010. — Т. 1, № 6. — С. 7 – 9.

22. Оценка частоты микроядер в эпителиоцитах слизистой оболочки полости рта у дошкольников в районах с различной интенсивностью загрязнения окружающей среды / В.Г. Маймулов [и др.] // Научно-методические и законодательные основы обеспечения генетической безопасности факторов и объектов окружающей и производственной среды в целях сохранения здоровья человека: материалы объединенного Пленума Научных советов Минздравсоцразвития Российской Федерации и РАМН по экологии человека и гигиене окружающей среды и по медико-экологическим проблемам здоровья работающих. — М., 2010. — С. 106 – 107.

23. Микроядерный тест как индикатор эффекта действия хлорорганических пестицидов / А.Х. Майрапетян [и др.] // Ученые записки ЕГУ. — 2008. — Т. 2, № 216. — С. 153–155.

24. Evaluation of genotoxicity through micronuclei test in workers of car and battery repair garages / M.G. Martino-Rothl [et al.] // Genetics and Molecular Biology.—2002.—V.25,№4.—P.495–500.

25. The micronucleus assay in human buccal cells as a tool for biomonitoring DNA damage: The HUMN project perspective on current status and knowledge gaps / N. Holland [et al.] // *Mutation Research*. — 2008. — V. 659, № 1-2. — P. 93–108.

26. Tolbert P.E. Micronuclei and other nuclear anomalies in buccal smears: A field test in snuff users / P.E. Tolbert, C.M. Shy, J.W. Allen // *Am. J. Epidemiol.* — 1991. — V. 134, № 8. — P. 840–850.

27. Буторина А.К. Влияние пола и возраста детей на частоту встречаемости микроядер в буккальном эпителии ротовой полости / А.К. Буторина, В.Н. Калаев, С.С. Карпова // *Вестник ВГУ. Серия химия и биология*. — 2000. — № 2. — С. 143–145.

28. Медико-биологические критерии оценки влияния загрязнения окружающей среды на здо-

ровье населения / Н.Н. Беляева [и др.] // *Гигиена и санитария*. — 2003. — № 6. — С. 77–79.

29. Соболев М.В. Частота микроядер в клетках буккального эпителия у школьников Украины разного возраста и пола / М.В. Соболев, В.Ф. Безруков // *Цитология и генетика*. — 2007. — Т. 41, № 4. — С. 56–58.

30. Evaluation of methyl methacrylate monomer cytotoxicity in dental lab technicians using buccal micronucleus cytome assay / A.A. Dawasaz [et al.] // *Dental Materials Journal*. — 2013. — V. 32, № 3. — P. 519–521.

31. Животовский Л.А. Популяционная биометрия / Л.А. Животовский. — М.: Наука, 1991. — 271 с.

32. Вентцель Е.С. Теория вероятностей: учебник для вузов / Е.С. Вентцель. — М.: Высш. шк., 1999. — 576 с.

*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко*

*Соболева Н. А., кандидат технических наук, инженер-математик кафедры стоматологии института дополнительного профессионального образования*

*E-mail: natasable@yandex.ru*

*Нечаева М. С., ассистент кафедры нормальной физиологии*

*Тел.: 8(951)8741420*

*E-mail: mar-y-ana@ya.ru*

*Воронежский государственный университет*  
*Калаев В. Н., доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, цитологии и биоинженерии*

*Тел.: 8(472)2208876*

*E-mail: Dr\_Huixs@mail.ru*

*Калаева Е.А., кандидат биологических наук, доцент кафедры биофизики и биотехнологии*

*Тел.: 8(473)2208586*

*E-mail: kalaevae@gmail.com*

*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко*

*Soboleva N. A., Ph.D., mathematical engineer of the Department of dentistry Institute of additional professional education*

*E-mail: natasable@yandex.ru*

*Nechaeva M. S., assistant of normal physiology department*

*Ph.: 8(951)8741420*

*E-mail: mar-y-ana@ya.ru*

*Voronezh State University*  
*Kalaev V. N., doctor of biology, professor of the Genetic, cytology and bioengineering department*

*Ph.: 8(473)2208876*

*E-mail: Dr\_Huixs@mail.ru*

*Kalaeva E. A., Ph.D., associate professor of the Department of biophysics and biotechnology*

*Ph.: 8(473)2208586*

*E-mail: kalaevae@gmail.com*

## ПЕРВЫЕ ДАННЫЕ О МИКСОМИЦЕТАХ (МУХОМУСЕТЕС) ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ВЛАЖНЫХ КАМЕР

Г. М. Мелькумов, Д. Ю. Коломийцева

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 24.04.2016 г.

**Аннотация.** В статье приводятся первые данные о миксомицетах Воронежской области, полученные методом влажных камер. Подавляющее число выявленных видов слизевиков относится к порядку Physarales (9 видов), меньшее – к Trichiales (2). В ходе исследования обнаружено 10 новых видов для области.

**Ключевые слова:** миксомицеты, метод влажных камер, Воронежская область.

**Abstract.** The article presents the first data on myxomycetes of Voronezh region, obtained by the method of wet cameras. The vast number of identified species of slime mould is related to the order Physarales (9 species) and the smaller one to the Trichiales (2). The study identified 10 new species for the area.

**Keywords:** myxomycetes, the method of wet cameras, Voronezh region.

В связи с резкими изменениями экологических факторов среды и увеличением антропогенного прессинга на биосистемы в современном обществе одной из основополагающих проблем является проблема биоразнообразия [1], поэтому внедрение новых комплексных методов исследования позволит более детально и адекватно выявить порой «скрытое» для невооруженного глаза видовое разнообразие организмов, к которым относятся грибообразные протисты, или миксомицеты.

Миксомицеты – группа грибоподобных, наземных, спорообразующих протистов, насчитывающих более 900 видов, объединенных в 5 порядков [2]. Они выполняют важнейшую роль в природе, выступая стабилизаторами численности бактерий, биоиндикаторами загрязнения окружающей среды.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованием проводилось на территории 3 разнотипных сообществ Воронежской области: СОК «Веневитиново», окрестности озера Черепашье (N 51°49'12", E 39°24'39"), участок государственного природного заказника областного значения «Воронежская нагорная дубрава» («ВНД») (N 51°45'11", E 39°11'18"), территория внутрен-

него дворика Воронежского госуниверситета (N 51°39'23", E 39°12'22") в сентябре-ноябре 2015 года.

Материалом для работы послужили фрагменты субстрата (живые и мертвые кусочки коры, листьев деревьев, шишки голосеменных растений – 100 проб), собранные в районах исследования:

Проба № 1, 2, 88, 94 – кора валежного дерева *Acer platanoides* L.

Проба № 3, 46, 47, 85, 86 – кора *Betula pendula* Roth.

Проба № 4 – валежная шишка *Pinus sylvestris* L.

Проба № 5, 8, 9, 14, 15, 40, 57, 58 – кора валежного дерева *Tilia cordata* Mill.

Проба № 6, 7, 10, 11, 41, 42, 59, 60 – кора валежного дерева *Quercus robur* L.

Проба № 12, 13, 63, 64, 65 – сердцевина валежного пня.

Проба № 16, 29, 36, 99, 100 – опавшие листья *B. pendula* Roth.

Проба № 17, 26, 27, 30, 37 – опавшие листья *Q. robur* L.

Проба № 18, 19 – остатки живой травы.

Проба № 20, 31, 62 – опавшая хвоя *P. sylvestris* L.

Проба № 21, 22 – опавшие листья *Salix acutifolia* Willd.

Проба № 23, 87 – опавшие листья *A. platanoides* L.

Проба № 24, 25 – живые листья *Q. robur* L.

Пробы № 28 – опавшие листья *Corylus avellana* L.

Проба № 32, 33, 38 – живые листья *C. avellana* L.

Проба № 34 – опавшая ветка дерева.

Проба № 35, 39, 53, 54 – опавшие листья *T. cordata* Mill.

Проба № 42, 43, 44, 45, 51, 52, 55, 56, 61, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82 – кора валежного старого дерева.

Проба № 48 – листоватый лишайник.

Проба № 49, 50 – живой лист *A. platanoides* L.

Проба № 83 – живые листья *Ulmus laevis* Pall.

Проба № 84 – живые листья *Aesculus hippocastanum* L.

Проба № 89 – крылатки *A. platanoides* L.

Проба № 90, 91 – живые листья *Robinia pseudoacacia* L.

Проба № 92 – крылатки *Fraxinus excelsior* L.

Проба № 93 – кора *F. excelsior* L.

Проба № 95, 96 – живые листья *Ulmus pumila* L.

Проба № 97, 98 – опавшие листья *A. hippocastanum* L.

Субстрат помещался в зип-пакеты, и по возвращению в лабораторию производился анализ видовой принадлежности миксомицетов с использованием метода влажных камер. Для осуществления данного метода на первых этапах подготавливались пластиковые чашки Петри с крышками в количестве 100 штук. Каждая чашка маркировалась соответствующим номером, на ее дно помещалась фильтровальная бумага и анализируемый образец материала. На втором этапе чашка заливалась дистиллированной водой, полностью покрывая образец, и в таком состоянии оставались на сутки. Затем после сливания лишней воды приступали к завершающему этапу – просмотру культуры через линзу бинокля. Просмотр проб производился с 30.10.2015 по 18.01.2016 г. с регулярностью 1 раз в два-семь дней.

Для определения миксомицетов использовался стереоскопический микроскоп МБС-10, микроскопирование органов спороношения производилось при помощи микроскопа Биомед 1. Идентификация видов осуществлялась с помощью отечественных и современных определителей [3, 4, 5, 6, 7] и монографий [8, 9].

Выявленные виды миксомицетов хранятся в микологическом гербарии (VOR) кафедры ботаники и микологии Воронежского государственного университета. Актуальность всех видовых

названий грибообразных протистов выверена с помощью номенклатурных баз данных MycoBank (<http://www.mycobank.org>) и An online nomenclatural information system of Eumycetozoa ([eumycetozoa.com](http://eumycetozoa.com)) (по состоянию на 20.02.2016).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведенного исследования методом влажных камер было обнаружено 20 видов миксомицетов, относящихся к классу Мухомуцетес, 4 порядкам, 8 семействам, 13 родам (табл. 1). Ряд из них уже был отмечен ранее, а некоторые для указанного региона приведены впервые, хотя и не являются редкими в целом для территории России: *Comatricha laxa*, *Cribraria cancellata*, *Enterthenema papillatum*, *Didymium squamulosum*, *Mucilago crustacea*, *Physarum album*, *Physarum crateriforme*, *Physarum leucophaeum*, *Physarum stellatum*, *Reticularia splendens*.

Таблица 1

Систематическая структура видового состава миксомицетов Воронежской области, полученных методом влажных камер

Класс	Порядок	Семейство	Род	Вид
Мухомуцетес	Liceales	Cribrariaceae	1	1
		Liceaceae	1	2
		Reticulariaceae	1	1
	Physarales	Didymiaceae	1	2
		Physaraceae	2	7
	Stemonitales	Stemonitidaceae	5	5
	Trichiales	Arcyriaceae	1	1
		Trichiaceae	1	1
	Всего	4	8	13

Как видно из таблицы 1 большинство видов относятся к порядку Physarales (9 видов; 45.00% от общего числа). Данный порядок представлен 2 семействами (37.50% от общего числа семейств) и 3 родами (23.10% от общего числа родов), Stemonitales (5; 25.00%) с 1 семейством (1.25%) и 5 родами (38.46%), Liceales (4; 20.00%), включающий 3 семейства (37.50%) и 3 рода (23.08%). Меньшим числом видов характеризуется порядок Trichiales (2; 10.00%), представленный 2 семействами (25.00%) и 2 родами (15.38%).

При анализе проб было установлено, что чаще других видов в чашках Петри отмечался миксомицет *Mucilago crustacea* (20 раз), *Stemonitis fusca* (6), *Didymium squamulosum* (5), реже остальных видов – *Comatricha laxa*, *Cribraria cancellata*, *Enterthenema papillatum*, *Physarum crateriforme*, *Ph. leucophaeum*, *Ph. viride*, *Reticularia splendens* и *Stemonitopsis typhina* (1) (рис. 1).



Рис. 1. Частота встречаемости видов миксомицетов в анализируемых чашках Петри

В ходе исследования наблюдалось появление обильного разрастания плесневого налета, органов спороношения мукоральных и пеницилловых грибов. Данная ситуация может быть объяснена увеличением влажных условий в чашках Петри после добавления дистиллированной воды для создания благоприятных условий роста плазмодия и формирования спорофоров миксомицетов. Сильное разрастание плесневого налета и спороношений провоцировало отмирание плазмодия и спорангиев грибообразных протистов, что существенно затрудняло проведение идентификации анализируемых видов. К тому же при возникновении засушливых условий в чашках часто отмечалось появление склероциев плазмодиев, приводящих в итоге к их отмиранию.

При анализе субстратной специализации выявленных видов подавляющее большинство было представлено на коре валежных деревьев *A. platanoides* и *T. cordata* (7; 35.00%), меньшее число – на коре валежного дерева *Fraxinus excelsior*, опавших листьях *B. pendula*, *Q. robur* и *U. pumila* (1%; 5.00%) (рис. 2).

Ниже приводится список выявленных методом влажных камер видов миксомицетов Во-

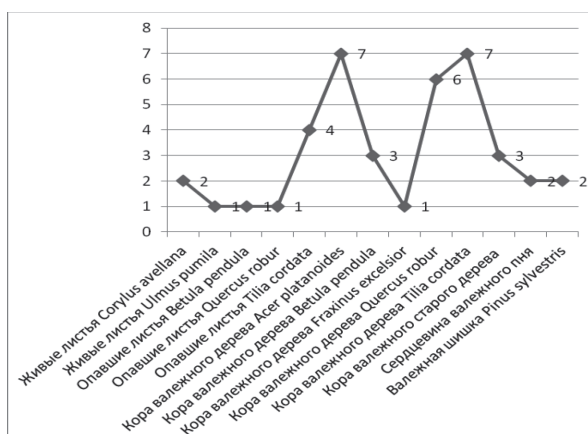


Рис. 2. Распределение видов выявленных миксомицетов по типам субстрата

ронезской области с указанием латинских названий, территории сбора и характера субстрата, даты сбора материала:

Пор. Trichiales - Трихиальные  
Сем. Arcyriaceae - Арцириевые

1. *Arcyria cinerea* (Bull.) Pers. – Арцирия пепельно-серая. «ВНД», на коре *B. pendula*, на коре валежного дерева *T. cordata*, 18 09 2015; СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного дерева *A. platanoides*; кора валежного дерева *T. cordata*, 17 10 2015.

Сем. Trichiaceae

2. *Perichaena chrysosperma* (Curr.) Lister. – Перихена золотистоспоровая. СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного дерева *Q. robur*, 17 10 2015.

Пор. Liceales - Лициальные

Сем. Cribrariaceae - Крибариевые

3. *Cribraria cancellata* (Batsch) Nann.-Bremek. – Крибария сморщенная. СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, в сердцевине валежного дерева, 17 10 2015.

Сем. Liceaceae - Лицевые

4. *Licea castanea* G. Lister. – Лицея каштановая. СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, в сердцевине валежного пня; на коре валежного дерева *T. cordata*, 17 10 2015.

5. *Licea parasitica* (Zukal) G.W. Martin. – Лицея паразитная. СОК «Веневиново», опавшие листья *T. cordata* и *B. pendula*, 17 10 2015.

Сем. Reticulariaceae - Ретикуляриевые

6. *Reticularia splendens* Morgan. – Ретикулярия выделяющаяся. СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, на валежной шишке *P. sylvestris*, 17 10 2015.

Пор. Stemonitales - Стомонитальные

Сем. Stemonitidaceae - Стомонитовые

7. *Comatricha laxa* Rostaf. – Коматриха рыхлая. «ВНД», на коре валежного старого дерева, 18 09 2015.

8. *Enerthenema papillatum* (Pers.) Rostaf. – Энертенема мотыльковая. «ВНД», на коре валежного старого дерева, 18 09 2015.

9. *Stemonitis fusca* Roth. – Стомонитис бурый. «ВНД», на коре валежного старого дерева, 18 09 2015; СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного дерева *Q. robur*, 17 10 2015.

10. *Stemonitopsis typhina* (F.H. Wigg.) Nann.-Bremek. – Стомонитопсис оленерогий. «ВНД», на коре *B. pendula*, 18 09 2015.

Пор. Physarales - Физаральные

Сем. Didymiaceae - Дидимиевые

11. *Didymium iridis* (Ditmar) Fr. – Дидимиум радужный. СОК «Веневиново», окр. оз. Черепашье, 17 10 2015.

пашье, на коре валежного дерева *A. platanoides*, на коре валежного дерева *Q. robur*, 17 10 2015.

12. *Didymium squamulosum* (Alb. & Schwein.) Fr. & Palmquist. – Дидимиум мелкочешуйчатый. «ВНД», на коре валежного дерева *Q. robur*, 18 09 2015; СОК «Веневитиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного дерева *A. platanoides*; на живых листьях *S. avellana*; на опавших листьях *T. cordata*, 17 10 2015.

13. *Mucilago crustacea* P. Micheli ex F.H. Wigg. – Муциляго корковидное. «ВНД», на коре валежных деревьев *V. pendula*, *Q. robur* и *T. cordata*, 18 09 2015; СОК «Веневитиново», на валежном дереве *A. platanoides*; на валежной шишке *P. sylvestris*; на коре валежного дерева *T. cordata* и *Q. robur*, 17 10 2015; внутренний дворик Воронежского госуниверситета, на коре *F. excelsior*; листьях *U. pumila*, 09 11 2015.

Сем. Physaraceae - Физаровые

14. *Fuligo septica* (L.) F.H. Wigg. – Фулиго гниlostный. «ВНД», на коре валежного старого дерева, 18 09 2015; СОК «Веневитиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного старого дерева, 17 10 2015.

15. *Physarum album* (Bull.) Chevall. – Физарум белый. СОК «Веневитиново», на опавших листьях *Q. robur* и *T. cordata*, 17 10 2015.

16. *Physarum crateriforme* Petch. – Физарум чашеобразный. «ВНД», на коре валежного старого дерева, 18 09 2015.

17. *Physarum decipiens* M.A. Curtis. – Физарум обманчивый. СОК «Веневитиново», на валежном дереве *A. platanoides*, 17 10 2015; внутренний дворик Воронежского госуниверситета, на коре валежного дерева *A. platanoides*, 09 11 2015.

18. *Physarum leucophaeum* Fr. & Palmquist. – Физарум белоножковый. СОК «Веневитиново», на валежном дереве *A. platanoides*, 17 10 2015.

19. *Physarum stellatum* (Masse) G.W. Martin. – Физарум звёздчатый. СОК «Веневитиново», на валежном дереве *A. platanoides*; на живых листьях *S. avellana*; на опавших листьях *T. cordata*, 17 10 2015.

20. *Physarum viride* (Bull.) Pers. – Физарум зеленый. СОК «Веневитиново», окр. оз. Черепашье, на коре валежного дерева *Q. robur*, 17 10 2015.

Воронежский государственный университет  
Мелькумов Г. М., ассистент кафедры ботаники и микологии

E-mail: agaricbim86@mail.ru

Коломийцева Д. Ю., бакалавр кафедры ботаники и микологии

E-mail: dashaklmtsv@yahoo.com

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolomiytseva D.Yu. New Data on Species Diversity of Mухomycetes of the Forest Communities of the Reserve "Bryansky Forest" to Bryansk Region / D.Yu. Kolomiytseva, G.M. Mel'kumov // Биологическое краеведение: мировые, российские и региональные проблемы: материалы 4 международной научно-практической конференции, посвященной 115-летию И.С. Сидорука и П.А. Положенцева, 7 декабря 2015 г., Самара. — Самара, 2015. — С. 64-67.

2. Martin G.W. The Mухomycetes / G.W. Martin, C.J. Alexopoulos. — Iowa, 1969. — 560p.

3. Васягина П.М. Флора споровых растений Казахстана. Т. X. Низшие грибы и Миксомицеты (Phycomycetes et Mухomycetes) / П.М. Васягина, З.М. Бызова, И.Н. Головенко. — Алма-Ата: Наука КазССР, 1977. — 348с.

4. Новожилов Ю.К. Класс Миксомицеты / Ю.К. Новожилов. — СПб.: Наука, 1993. — 288с. — (Определитель грибов России: Отдел Слизевики; Вып. 1).

5. Neubert H. Die Mухomyceten. Deutschlands und des angrenzenden Alpenraumes unter besonderer Berücksichtigung Österreichs. Band 1. Ceratiomyxales, Echinosteliales, Liceales, Trichiales / H. Neubert, W. Nowothy, K. Baumann. — Gomaringen: Baumann, 1993. — 340p.

6. Neubert H. Die Mухomyceten. Deutschlands und des angrenzenden Alpenraumes unter besonderer Berücksichtigung Österreichs. Band 2. Physarales / H. Neubert, W. Nowothy, K. Baumann, M. von H. Marx. — Gomaringen: Baumann, 1995. — 368p.

7. Neubert H. Die Mухomyceten. Deutschlands und des angrenzenden Alpenraumes unter besonderer Berücksichtigung Österreichs. Band 3. Stemonitales / H. Neubert, W. Nowothy, K. Baumann, M. von H. Marx. — Gomaringen: Baumann, 2000. — 389p.

8. Stephenson S.L. Mухomycetes. A Handbook of slime molds / S.L. Stephenson, H. Stempen. — Portland, Oregon: Timber Press, 1994. — 183p.

9. Ing B. The Mухomycetes of Britain and Ireland. An identification Handbook / B. Ing. — Great Britain, 1999. — 374p.

Voronezh State University  
Mel'kumov G. M., assistant of chair of Botany and Mycology

E-mail: agaricbim86@mail.ru

Kolomiytseva D. Y., bachelor of the Department of Botany and Mycology

E-mail: dashaklmtsv@yahoo.com



## АНАТОМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ МЕЖДОУЗЛИЙ СТЕБЛЕЙ У НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДОВ *POTENTILLA* L., *COMARUM* L. И *DASIPHORA* RAFIN. (ROSACEAE)

Т. Н. Моторыкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

Поступила в редакцию 15.01.2016 г.

**Аннотация.** В результате изучения анатомического строения междоузлий стебля у некоторых видов родов *Potentilla* L., *Comarum* L. и *Dasiphora* Rafin. выявлены общие анатомические признаки: стебель покрыт двухслойной (реже однослойной) эпидермой; у большинства изучаемых видов стебель опушен простыми короткими и длинными волосками; проводящая система стебля - пучкового строения, пучки коллатеральные, открытые; по периферии проводящей системы находится хорошо развитое кольцо механической ткани – склеренхимы. Различия у изученных видов в анатомическом строении междоузлий стеблей выражаются в основном количественными характеристиками: числом слоев клеток пластинчатой колленхимы, числом слоев клеток паренхимы первичной коры стебля и числом проводящих пучков; реже - в форме поперечного разреза и в характере одревеснения межпучковой паренхимы. Установлено, что анатомические признаки, как число слоев клеток пластинчатой колленхимы и число проводящих пучков в междоузлии стебля могут использоваться у *Potentilla* для разграничения близких видов.

**Ключевые слова:** *Potentilla*, *Comarum*, *Dasiphora*, междоузлия стебля, проводящие пучки, колленхима, склеренхима.

**Abstract.** We have studied anatomical structure of internodes of the stem at some species of the genera *Potentilla* L., *Comarum* L. and *Dasiphora* Rafin. identified common anatomical characteristics: the stem is covered with two-layered (rarely single layer) of the epidermis; in most species the stem is pubescent with simple short and long hairs; conducting system of the stem beam of the structure, bundles collateral, open; on the periphery of the conducting system is well-developed ring of mechanical tissue of sclerenchyma. The differences at the studied species in the anatomical structure of stems of internodes is expressed mainly quantitative characteristics: the number of cells layers the plate collenchymas, the number of layers of cells the parenchyma of the primary the bark of the stem, the number of conductive bundles; at least - in the form of a cross section and in the pattern of lignification of the majuscula parenchyma. Found that anatomical features, as the number of cells layers the plate collenchymas and the number of conductive bundles in the internode of the stem can be used in *Potentilla* for differentiation of close species.

**Keywords:** *Potentilla*, *Comarum*, *Dasiphora*, internodes of the stem, conductive bundles, collenchyme, sclerenchyma.

По системе А.Л. Тахтаджяна [1], род *Potentilla* включен в подсемейство *Rosoideae*, семейства *Rosaceae*, порядка *Droserales*, надпорядка *Rosanae*, подкласса *Rosidae*, класса *Magnoliopsida*, отдела *Magnoliophyta*. Вместе с близкородственными родами *Dasiphora* Rafin. и *Comarum* L. род *Potentilla* образует своеобразную триаду, в которой положение родов со времен Линнея и до сих пор окончательно не решено. Одни авторы Th. Wolf, J. Soják [2, 3] понимают род *Potentilla* в широ-

ком смысле и включают в него роды *Dasiphora* L. (*Pentaphylloides* Duham.) Raf.) и *Comarum* L. Другие, С.В. Юзепчук, А.В. Положий и Л.Н. Лошкарева, В.И. Курбатский и В.В. Якубов [4-8] все три рода признают самостоятельными. Часть исследователей С. Linné, Р.В. Камелин [9, 10], оставляя *Dasiphora* в роде *Potentilla*, признают в качестве самостоятельного род *Comarum*. Мы рассматривали род *Potentilla* как самостоятельный род, близкий к родам *Comarum* и *Dasiphora*.

В литературе имеются лишь краткие сведения по анатомии рода *Potentilla*. Литературные данные по диагностической анатомии видов лапчатки

относятся главным образом к их подземным органам [11-13], а данные по анатомии междоузлий стебля, черешков листьев и листовой пластинки весьма немногочисленны и, как правило, фрагментарны [14-21]. В литературе представлены также данные по анатомическому строению черешков стеблевых листьев у видов рода *Dasiphora* [22], черешков и пластинок стеблевых листьев у *Comarum palustre* и *Pentaphylloides fruticosa* [19]: эти роды близки к роду *Potentilla*, но анатомическое строение междоузлий стебля у них не изучалось. В связи с этим, нами предпринято впервые анатомическое изучение строения междоузлий стеблей некоторых видов *Potentilla*, *Comarum* и *Dasiphora* с целью выяснения диагностической значимости этих признаков для таксономии рода *Potentilla* и подтверждения родства указанных таксонов.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами проведено исследование анатомического строения междоузлий стебля у 13 видов рода *Potentilla*, представителей 5 подродов (п/р) и 8 секций (с.): п/р *Schistophyllidium* Juz. ex Fed., с. *Bifurcae* (Th. Wolf) Grossh. – *Potentilla bifurca* L., *P. semiglabra* Juz.; п/р *Chenopotentilla* (Focke) Juz., с. *Leptostylae* (Th. Wolf) Janch. – *P. anserina* L., *P. pacifica* Howell; п/р *Closterostyles* (Torr. et Gray) Juz., с. *Closterostyles* Torr. et Gray – *P. sawiczii* Schischk. et Kom.; п/р *Potentilla*, с. *Potentilla* – *P. flagellaris* Willd. ex Schlecht.; п/р *Hypargyrium* (Fourr.) Juz., с. *Multifida* (Rydb.) Juz. – *P. tergemina* Soják; п/р *Hypargyrium* (Fourr.) Juz., с. *Tanacetifolia* (Th. Wolf) Juz. – *P. longifolia* Willd. ex Schlecht.; п/р *Hypargyrium* (Fourr.) Juz., с. *Argentea* (Th. Wolf) Juz. – *P. argentea* L. и *P. canescens* Bess.; п/р *Hypargyrium* (Fourr.) Juz., с. *Rivales* (Th. Wolf) Juz. – *P. cryptotaeniae* Maxim., *P. intermedia* L. и *P. paradoxa* Nutt. ex Torr. et Gray.

В нашей статье, при внутриродовом делении *Potentilla*, мы придерживались системы В.В. Якубова [8], которая была им принята для российской Дальнего Востока.

Кроме того, нами были исследованы междоузлия стебля у двух представителей родов *Comarum* и *Dasiphora*, так как эти роды близки к *Potentilla*, для подтверждения родства указанных таксонов.

Ниже нами приводятся происхождения образцов, с которых брался анатомический материал:

*Potentilla bifurca* L. – Хабаровский край, г. Хабаровск, железнодорожная станция Садовая, на железнодорожной насыпи; *P. semiglabra* Juz. – Амурская область, Архаринский р-н, северо-за-

падная часть с. Ленинского, пойма р. Архара, разнотравный луг; *P. anserina* L. – Хабаровский край, Бикинский район, с. Васильевка, обочина дороги; *P. pacifica* Howell – Хабаровский край, Ульчский р-н, залив Чихачева, окр. пос. Де-Кастри, бух. Северная, разнотравно-осоковый луг, вдоль морского берега; *P. sawiczii* Schischk. et Kom. – Хабаровский край, Солнечный р-н, Баджальский хребет, верховье реки Баджал, галечники, 700 м; *P. flagellaris* Willd. ex Schlecht. – Еврейская автономная область, Ленинский р-н, железнодорожная насыпь в 5 км от с. Ленинское; *P. tergemina* Soják. – Хабаровский край, Бикинский р-н, пос. Бикин, газон у здания администрации поселка; *P. longifolia* Willd. ex Schlecht. – Амурская область, Архаринский р-н, с. Ленинское, разнотравный луг около правого берега р. Архара; *P. argentea* L. – Хабаровский край, г. Хабаровск, обочина дороги около гимназии № 3; *P. canescens* Bess. – Приморский край, Михайловский р-н, 2 км на запад от п. Горный, вдоль проселочной дороги; *P. cryptotaeniae* Maxim. – Еврейская автономная область, Облученский р-н, окр. с. Радде, долина р. Лагар, обочина лесной дороги; *P. intermedia* L. – Хабаровский край, Бикинский р-н, с. Бойцово, обочина дороги; *P. paradoxa* Nutt. ex Torr. et Gray. – Хабаровский край, г. Хабаровск, обочина дороги около здания Института водных и экологических проблем ДВО РАН; *Comarum palustre* L. – Хабаровский край, Ульчский р-н, сплавина на берегу оз. Зеланди, напротив пос. Сусанино; *Dasiphora fruticosa* (L.) Rydb. – Хабаровский край, Солнечный р-н, хр. Баджал, верхнее течение р. Урми, урез 885 м, скалы северной экспозиции, на карнизах.

Материалом для исследования послужили образцы междоузлий стеблей исследованных видов, которые нами были зафиксированы в 75%-ный спирт во время проведения полевых работ. При отсутствии фиксированного материала нами использовался собственный гербарный материал и материал коллег, который предварительно распаривался в горячей воде в течение 5–10 минут, а затем выдерживался в размягчающей смеси: спирт : глицерин : вода в соотношении 1:1:1 в течение 15–30 дней. Поперечные срезы междоузлий стеблей делались бритвой от руки в средней части второго сверху междоузлия. Окрасивание срезов проводили слабым раствором сафранина, после чего временные препараты изготовлялись по общепринятой методике. Достоверность полученных результатов достигалась изучением их в 5-кратной повторности. Изучение и фотографирование пре-

паратов осуществлены с помощью микроскопа Nikon Eclipse LV 100 Pol при увеличении 4x0,10 и 10x0,25 и цифровой фотокамерой Nikon Digital Camera D 3.000.

Известен ряд работ [11, 16, 18, 23], посвященных анатомическому строению междоузлий стебля, в которых приводится таксономическая оценка особенностей их строения. В этих работах авторы при изучении строения междоузлий в качестве основных признаков выделяют: опушение стебля, расположение и форму участков колленхимы, расположение проводящей системы, характер одревеснения межпучковой паренхимы.

При исследовании междоузлий стебля у некоторых видов *Potentilla*, а также у видов *Comarum* и *Dasiphora*, мы обращали внимание на следующие признаки: форму поперечного разреза междоузлия, число слоев клеток пластинчатой колленхимы, число слоев клеток паренхимы первичной коры, число проводящих пучков в междоузлии, характер одревеснения межпучковой паренхимы, наличие или отсутствие воздухоносной полости в центре междоузлия стебля.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ходе исследования нами было обнаружено, что у всех изученных видов имеется общий план анатомического строения междоузлий стебля. Стебель покрыт двухслойной (реже однослойной) эпидермой, опушен простыми кроющими короткими и длинными волосками, исключение составляют *Potentilla sawiczii* и *P. longifolia*, у которых обнаружены многоклеточные железистые волоски; непосредственно под эпидермисом располагается пластинчатая колленхима (1-2 слоя). Паренхима первичной коры стебля состоит из тонкостенных крупных клеток изодиаметрической формы (2-5 слоев). Проводящая система стебля - пучкового строения. Пучки коллатеральные, открытые (между флоэмой и ксилемой есть камбий). По периферии проводящей системы находится хорошо развитое кольцо механической ткани – склеренхимы.

Ряд авторов: А.М. Гасанов, А.Г. Фокина, В.А. Чевтаева и С.Р. Metcalfe, L.E. Chalk [14, 16, 18, 24] отмечали различия в анатомическом строении междоузлий стебля у лапчаток по числу слоев клеток пластинчатой колленхимы, числу слоев клеток паренхимы первичной коры стебля, числу проводящих пучков, по характеру одревеснения межпучковой паренхимы, по наличию или отсутствию воздухоносной полости в центре меж-

доузлия стебля. Такие же различия в строении междоузлий стебля были обнаружены и нами. У изученных 15 видов под эпидермисом междоузлий стебля располагается пластинчатая колленхима (1-2 слоя): у *Comarum palustre*, *Dasiphora fruticosa*, *Potentilla bifurca*, *P. pacifica*, *P. sawiczii*, *P. flagellaris*, *P. longifolia*, *P. canescens*, *P. cryptotaeniae* имеется один слой пластинчатой колленхимы; у *P. anserina*, *P. argentea*, *P. intermedia*, *P. paradoxa*, *P. semiglabra* и *P. tergemina* – два слоя. У *Dasiphora fruticosa*, *Potentilla sawiczii*, *P. argentea*, *P. canescens* и *P. intermedia* паренхима первичной коры стебля состоит из двух слоев. Трехслойная паренхима коры стебля характерна для *Comarum palustre*, *Potentilla semiglabra*, *P. bifurca*, *P. tergemina*, *P. flagellaris*, *P. longifolia*, *P. cryptotaeniae*, *P. paradoxa*. У *P. anserina* и *P. pacifica* паренхима первичной коры стебля представлена пятью слоями клеток, и она более четко выражена, по сравнению с другими видами. У некоторых видов в клетках первичной коры стебля содержатся хлоропласты (таковы *Comarum palustre*, *P. anserina*, *P. argentea*, *P. canescens*, *P. intermedia*, *P. pacifica*, *P. paradoxa*). Проводящие пучки в междоузлии стебля в количестве 8 - 26 прерываются паренхимой: у *P. flagellaris* и *P. pacifica* – 8; у *P. anserina* – 10; у *P. argentea* и *P. semiglabra* – 12; у *P. bifurca* и *P. sawiczii* – 14; у *Comarum palustre* и *P. tergemina* – 16; у *P. cryptotaeniae* и *P. longifolia* – 20; у *P. intermedia* и *P. paradoxa* – 22; у *P. canescens* – 26. Исключение составляет *Dasiphora fruticosa*, у которой проводящие пучки образуют сплошное кольцо, проводящая система этого вида хорошо развита и занимает почти все междоузлие стебля. Мощное развитие проводящей системы дает возможность растению адаптироваться к экстремальным условиям обитания. Межпучковая паренхима у большинства видов одревесневает слабо - только до уровня ксилемной части проводящих пучков и не образует второго склеренхимного кольца у *Comarum palustre*, *Potentilla semiglabra*, *P. anserina*, *P. pacifica*, *P. flagellaris*, *P. longifolia*, *P. argentea*, *P. cryptotaeniae*, *P. intermedia* и *P. paradoxa*. У *P. bifurca*, *P. sawiczii* и *P. tergemina* межпучковая паренхима одревесневает до середины ксилемной части проводящих пучков, образуя второе склеренхимное кольцо. Второе склеренхимное кольцо образуется и у *P. canescens*, но у этого вида межпучковая паренхима одревесневает до основания проводящих пучков (Рис. 1).

В центре стебля располагается паренхима сердцевины, состоящая из округлых тонкостен-

ных клеток, в которых встречаются зерна крахмала (у *P. semiglabra*, *P. bifurca*, *P. sawiczii*, *P. flagellaris*, *P. longifolia*, *P. argentea*, *P. intermedia*, *P. canescens*, *P. paradoxa*), и иногда - одиночные друзы оксалата кальция (*P. argentea*). У некоторых видов *Comarum palustre*, *Potentilla argentea*, *P. sawiczii*, *P. flagellaris*, *P. longifolia*, *P. cryptotaeniae*, *P. intermedia* в центре стебля сердцевина разрушается и образуется воздухоносная полость, у *P. anserina* воздухоносная полость слабо выражена (Рис. 2. 2).

Реже различия в строении междоузлий стебля у изучаемых видов выражались в форме поперечного разреза и в размере проводящих пучков. Поперечный разрез междоузлий стебля у большинства видов имеет округлую, реже - овальную форму (у *Comarum palustre*, *Potentilla anserina*, *P. pacifica*, *P. cryptotaeniae*). Округлая форма на поперечном разрезе междоузлия характерна и для *Dasiphora fruticosa*. Размеры проводящих пучков, наблюдаемых на поперечных срезах, варьируют в небольших пределах у *P. argentea*, *P. cryptotaeniae*, *P. intermedia*, *P. longifolia*, *P. tergemina*, *P. sawiczii*, *P. flagellaris*, *P. canescens*. Проводящая система, состоящая из пучков разного размера (крупных, средних, а иногда и мелких) характерна для *Comarum palustre*, *P. anserina*, *P. pacifica*, *P. bifurca*, *P. semiglabra*, *P. paradoxa*.

Наши исследования показали, что группы близких видов (*P. semiglabra* и *P. bifurca* из подрода *Schistophyllidium*; *P. anserina* и *P. pacifica* из подрода *Chenopotentilla*) - хорошо различаются в основном количественными показателями анатомии междоузлий: числом слоев клеток пластинчатой колленхимы и числом проводящих пучков (у *P. semiglabra* под эпидермисом междоузлия располагаются два слоя клеток пластинчатой колленхимы, у *P. bifurca* - один слой; у *P. anserina* - два слоя, у *P. pacifica* - один слой; у *P. semiglabra* количество проводящих пучков в междоузлии стебля - 12, у *P. bifurca* - 14; у *P. anserina* - 10, у *P. pacifica* - 8).

В группе видов *P. semiglabra* - *P. bifurca* есть различия по степени одревеснения межпучковой паренхимы: у *P. semiglabra* она одревесневает слабо и только до уровня ксилемной части проводящих пучков (Рис. 1. 3), тогда как у *P. bifurca* - одревесневает до середины ксилемной части проводящих пучков (Рис. 1. 4). Анатомический признак - характер одревеснения межпучковой паренхимы разграничивает только эту близкую группу видов, тогда как в группе близких видов

*P. anserina* - *P. pacifica* он не проявляется, у обоих видов межпучковая паренхима одревесневает только до уровня ксилемной части проводящих пучков (Рис. 1. 5, 1. 6).

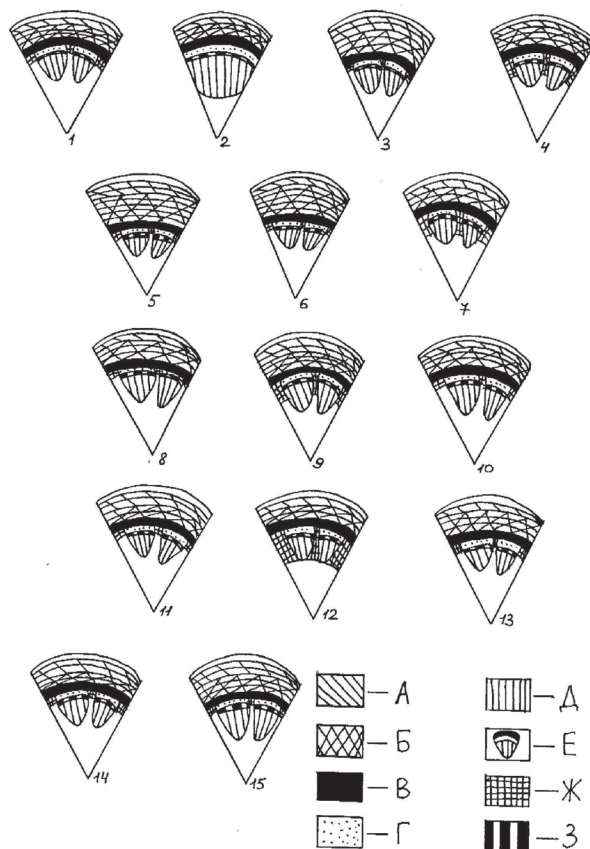


Рис. 1. Схема строения междоузлий на поперечном разрезе у некоторых видов *Comarum*, *Dasiphora*, *Potentilla*: 1 - *Comarum palustre*; 2 - *Dasiphora fruticosa*; 3 - *Potentilla semiglabra*; 4 - *P. bifurca*; 5 - *P. anserina*; 6 - *P. pacifica*; 7 - *P. sawiczii*; 8 - *P. flagellaris*; 9 - *P. tergemina*; 10 - *P. longifolia*; 11 - *P. argentea*; 12 - *P. canescens*; 13 - *P. cryptotaeniae*; 14 - *P. intermedia*; 15 - *P. paradoxa* (А - колленхима; Б - паренхима первичной коры; В - склеренхима; Г - флоэма; Д - ксилема; Е - проводящий пучок; Ж - межпучковая паренхима; 3 - камбий).

Таким образом, такие признаки, как число слоев клеток пластинчатой колленхимы и число проводящих пучков в междоузлии стебля могут использоваться у *Potentilla* для разграничения близких видов.

Дополнительно мы изучили анатомическое строение междоузлий стебля у трех видов - *P. argentea*, *P. longifolia* и *P. intermedia* в разных фенологических фазах, чтобы проследить появление воздухоносной полости в центре междоузлия и

оценить возможности использования этого признака в качестве диагностического.

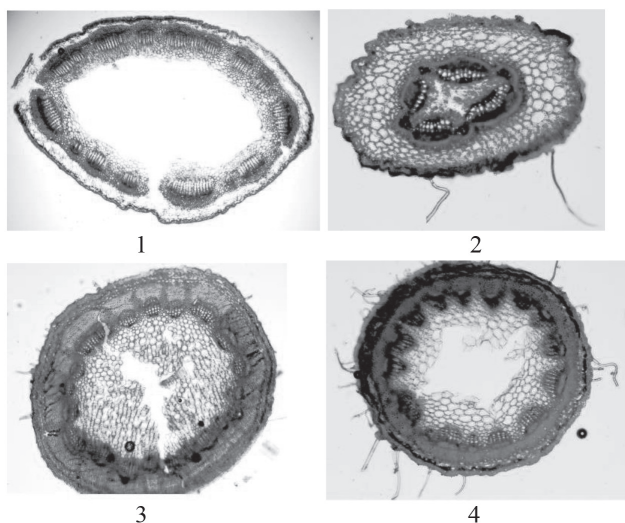


Рис. 2. Микрофотографии поперечных разрезов междоузлий стеблей некоторых видов *Comarum* и *Potentilla*: 1 - *Comarum palustre*; 2 - *P. anserina*; 3 - *P. longifolia*; 4 - *P. intermedia*.

Микрофотографии: *Comarum palustre*, *P. anserina* и *P. longifolia* - увеличение 4х0,10. Микрофотография *Potentilla intermedia* - увеличение 10х0,25

Наши исследования показали, что воздухоносная полость в центре междоузлия у *P. argentea* имеется во время цветения, а в период плодоношения она отсутствует, и центр междоузлия заполнен клетками основной паренхимы. У *P. longifolia* и *P. intermedia* воздухоносная полость в центре междоузлия имеется в период вегетации растений, а в период цветения она отсутствует, и центр междоузлия стебля заполнен клетками основной паренхимы. В фазе плодоношения эти виды не изучались.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное анатомическое исследование междоузлий стебля у некоторых видов *Potentilla*, *Comarum* и *Dasiphora* показало, что у всех изученных видов имеется общий план анатомического строения междоузлий стебля: стебель покрыт двухслойной (реже однослойной) эпидермой; опушен простыми короткими и длинными волосками, кроме *P. longifolia* и *P. sawiczii*; проводящая система стебля - пучкового строения; пучки коллатеральные, открытые; по периферии проводящей системы находится хорошо развитое кольцо механической ткани - склеренхимы. Различия в анатомии междоузлий стеблей у изученных видов

в большинстве случаев выражаются количественными характеристиками: числом слоев клеток пластинчатой колленхимы, числом слоев клеток паренхимы первичной коры стебля и числом проводящих пучков, реже - в форме поперечного разреза и в размере проводящих пучков.

Отсюда мы считаем, что перечисленные выше признаки для разграничения подродов и секций рода *Potentilla* являются малопригодными. Однородность строения междоузлий стебля у *Comarum* и *Dasiphora* с видами *Potentilla* указывает на родство таксонов. Однако, такие анатомические признаки, как число слоев клеток пластинчатой колленхимы и число проводящих пучков в междоузлии стебля могут использоваться у *Potentilla* для разграничения близких видов.

Воздухоносная полость в междоузлии стебля может формироваться в разные фазы у изученных видов *Potentilla*, и этот признак, ввиду его нестойкости, едва ли может использоваться для разграничения видов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тахтаджян А.Л. Система магнолиофитов / А.Л. Тахтаджян. — Л.: Наука, 1987. — 439 с.
2. Wolf Th. Monographie der Gattung *Potentilla* / Th. Wolf // *Biblioth. Bot.* — Stuttgart, 1908. — 714 p.
3. Soják, J. Notes on *Potentilla* (Rosaceae) III. Some next taxa from Asia / J. Soják // *Bot. Jahrb. Syst.* — 1987. — Vol. 109, № 1. — P. 25-48.
4. Юзепчук С.В. Род *Potentilla* L. - Лапчатка / С.В. Юзепчук // *Флора СССР*. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1941. — Т. 10. — С. 78-223.
5. Положий А.В. Семейство *Rosaceae* - Розоцветные / А.В. Положий, Л.Н. Лошкарева // *Флора Красноярского края*. — Томск, 1975. — Вып. 5, ч. 4. — С. 88-141.
6. Курбатский В.И. Род *Potentilla* L. - Лапчатка / В.И. Курбатский // *Флора Сибири: Rosaceae*. — Новосибирск: Наука, 1988. — Т. 8. — С. 38-83.
7. Курбатский В.И. Род *Potentilla* L. / В.И. Курбатский // *Конспект флоры Азиатской России: сосудистые растения*. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. — С. 206-218.
8. Якубов В.В. Род Лапчатка - *Potentilla* L. / В.В. Якубов // *Сосудистые растения советского Дальнего Востока*. — СПб.: Наука, 1996. — С. 168-206.
9. Linné C. *Species Plantarum* / C. Linné. — Holmiae, 1753. — Vol. I. — 566 p.
10. Камелин Р.В. Род Лапчатка - *Potentilla* L. / Р.В. Камелин // *Флора Восточной Европы*. — СПб.: Мир и семья, 2001. — С. 394-451.

11. Шафранова Л.М. Анатомическая структура побегов *Potentilla fruticosa* L., *P. parviflora* Fisch. и *P. bifurca* L. в связи с переходом от кустарничков к травам у лапчаток (*Potentilla* L.) / Л.М. Шафранова // Бюллетень Московского общества испытателей природы. Отд. биол. — 1968. — Вып. 1. — С. 140-154.

12. Федотова Т.А. Возрастные изменения анатомической структуры корней *Potentilla alba* L. / Т.А. Федотова // Ботанический журнал. — 1975. — Т. 60, № 2. — С. 265-272.

13. Федотова Т.А. Корреляция в развитии листьев и деятельности камбия корневища зимнезеленого растения *Potentilla alba* L. (*Rosaceae*) / Т.А. Федотова // Ботанический журнал. — 1976. — Т. 61, № 5. — С. 629-644.

14. Гасанов А.М. Эколого-анатомическому изучению двух видов лапчатки / А.М. Гасанов // Известия Академии наук Азербайджанской ССР. Серия биологических и медицинских наук. — Баку: АН Азербайджанская ССР, 1962. — Вып. 6. — С. 17-26.

15. Селенина Л.В. Диагностическая анатомия *Potentilla argentea* L. (лапчатки серебристой) / Л.В. Селенина, Н.В. Сыроежко // Труды Ленингр. хим.-фарм. ин-та. — Том XIX. Вопросы фармакогнозии. — Л., 1965. — С. 81-86.

16. Фокина А.Г. Сравнительно-анатомическое исследование некоторых видов лапчаток / А.Г. Фокина // Продуктивность и рациональное использование растительности Урала. — Свердловск: УНЦ АН СССР, 1980. — С. 101-108.

17. Чевтаева В.А. Виды рода *Potentilla* L. с пальчатыми листьями из Памиро-Алая (систематика, география, анатомия, палинология и цитология: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.05/

В.А. Чевтаева. — Душанбе: Институт ботаники АН Таджикской ССР, 1983. — 17 с.

18. Чевтаева В.А. Сравнительно-анатомическое строение междоузлий побегов и черешков прикорневых листьев некоторых видов лапчаток / В.А. Чевтаева // Известия академии наук Таджикской ССР. Отделение биологических наук. — Душанбе, 1986. — С. 1-15.

19. Курбатский В.И. Род *Potentilla* L. в горах Южной Сибири: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.05/ В.И. Курбатский. — Томск: Том. гос. ун-т, 1984. — 18 с.

20. Степанова А.В. Закономерности строения вторичной ксилемы многолетних побегов травянистых растений на примере рода *Potentilla* L.: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.05/ А.В. Степанова. — СПб: Санкт-Петербургский гос. ун-т, 2004. — 19 с.

21. Heo Kyeong-In. The taxonomic implication of trichome and epicuticular waxes in tribe *Potentilleae* (*Rosaceae*) in Korea / Kyeong-In Heo, Sangryong Lee, Manhee Yoo, Sangtae Lee, Youl Kwon, So Yeon Lim, Seonhee Kim, Seung-Chul Kim // Korean Journal of Plant Taxonomy. 2013. — Vol. 43, № 2. — P. 106-117.

22. Пшенникова Л.М. Анатомическое строение черешков листьев видов рода *Dasiphora* (*Rosaceae*) / Л.М. Пшенникова, С.А. Волкова // Turczaninowia. — Барнаул, 2013. — Т. 16, вып. 2. — С. 106-109.

23. Александров В.Г. Анатомия растений / В.Г. Александров. — М.: Высшая школа, 1966. — 431 с.

24. Metcalfe C.R. Anatomy of the Dicotyledons / C.R. Metcalfe, L.E. Chalk. — Oxford, 1950. — Vol. 2. — 1500 p.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных и экологических проблем Дальневосточного отделения Российской академии наук

Моторыкина Т. Н., кандидат биологических наук, научный сотрудник,  
Тел.: 8-909-806-76-48  
E-mail: tanya-motorykina@yandex.ru

Federal state budgetary institution of science Institute of water and ecology problems Far Eastern Branch, Russian Academy of Science

Motorykina T. N., scientific employee, candidate of biology  
Ph.: 8-909-806-76-48  
E-mail: tanya-motorykina@yandex.ru

## НАУЧНЫЕ И ОРГАНИЗАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КРАСНЫХ КНИГ ПОЧВ СТЕПНЫХ И ЛЕСНЫХ РЕГИОНОВ

Е. Д. Никитин<sup>1</sup>, Д. И. Щеглов<sup>2</sup>, О. Г. Никитина<sup>1</sup>, Е. П. Сабодина<sup>1</sup>

*1 – Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова*

*2 – Воронежский государственный университет*

Поступила в редакцию 09.03.2016 г.

**Аннотация.** Показана история создания Красной книги почв на региональном и федеральном уровнях. Сформулированы методические подходы выделения различных категорий почв, нуждающихся в охране и включении в Красную книгу. Рассмотрены основные положения особой охраны почв и создания особо охраняемых территорий (ООТ) почвенных объектов. Анализируются некоторые аспекты почвенно-краснокнижных работ в степных и лесных регионах, обосновано их существенное экологическое и социально-экономическое значение.

**Ключевые слова:** Красная книга почв, особо охраняемые территории, биосфера, экосистемы, охрана почв.

**Abstract.** It shows the history of the Red Book of soils at the regional and federal levels. Formulated methodical approaches highlight various categories of soils in need of protection in the Red Book and is turned on. The main provisions of the special protection of the soil and the creation of protected areas (SPAs) soil objects. Analyzed some aspects of soil and the Red works in the steppe and forest regions, justified their significant environmental and socio-economic importance.

**Keywords:** Red book of soils, specially protected territories, biosphere, ecosystems, protection of soils.

В связи с обостряющейся экологической обстановкой на Земле работы по созданию Красных книг почв приобретают все большую актуальность. При этом происходит все большее понимание не только экологической, общенаучной, но и социально-экономической значимости почвенно-краснокнижных работ. Россия здесь занимает лидирующие позиции, что выражается по ряду показателей. Во-первых, сама идея Красной книги почв родилась в нашей стране: «В связи с непрерывным и все более усиливающимся изменением природной среды и почвенного покрова возникает необходимость в расширении сети заповедников. При этом оказывается очень важным, чтобы заповедники в каждой природной зоне и фации включали в себя все имеющиеся основные разновидности почв, поскольку для познания сущности и многообразия почвообразовательного процесса

необходимо изучение максимально полного набора видов почв. В связи с этим встает вопрос о создании «Красной книги» почв, которая включала бы в себя все редкие разновидности естественных почв, для которых существует опасность разрушения и деградации под влиянием хозяйственной деятельности или природных стихий» [1, с. 41].

### ОБСУЖДЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ И РЕЗУЛЬТАТОВ

Высказанная идея Красной книги почв получила свое первоначальное развитие еще в Советском союзе, что ознаменовалось не только выходом в свет специальных публикаций, но и учреждением на VIII Всесоюзном съезде почвоведов в 1989 г. в Новосибирске рабочей группы по Красной книге почв при Обществе почвоведов (председатель Е.Д.Никитин, секретарь Е.Б.Скворцова). И в дальнейшем на каждом съезде почвоведов России регулярно проводились заседания этой

© Никитин Е. Д., Щеглов Д. И., Никитина О. Г., Сабодина Е. П., 2016

группы, преобразованной в подкомиссию, заслушивались и публиковались доклады по данной тематике. А на рубеже XX и XXI веков вышли в свет первые региональные почвенные Красные книги: Л.Н.Ташнинова «Красная книга почв и экосистем республики Калмыкия» [2, ответственный редактор Е.Д.Никитин] и А.И.Климентьев и др. «Красная книга почв Оренбургской области» [3, научные консультанты Г.В.Добровольский, Е.Д.Никитин].

Существенным импульсом для активизации почвенно-краснокнижных работ послужило включение в закон об охране окружающей среды РФ специальной статьи 62, предписывающей создание Красных книг почв субъектов Федерации и общенациональной почвенной Красной книги. В результате к настоящему времени опубликовано семь Красных книг почв субъектов Федерации и осуществлен первый выпуск Красной книги почв России [4].

Вышесказанное свидетельствует, о необходимости дальнейшего наращивания результативности почвенно-краснокнижной деятельности на всех уровнях – региональном, федеральном, международном. При этом возникает насущная потребность в определении основных научных и методических положений подготовки Красных книг почв для степных и лесных территорий, представляющих особый экологический и социально-экономический интерес. Определяя данные положения, следует подчеркнуть, что они должны, прежде всего, опираться на почвенно-краснокнижные установки, общие для Красных книг почв любого уровня [4,5]. Кратко сформулируем их, отметив в дальнейшем некоторые особенности работ по особой охране почв в степных и лесных регионах.

I. В Красную книгу особо ценных почв включаются все доминирующие, находящиеся под угрозой деградации и исчезновения естественные (целинные и слабо измененные человеком) почвенные разности, имеющие повышенное экологическое, научное и познавательное значение. Это прежде всего уцелевшие высокобонитетные целинные или слабо измененные человеком черноземы, каштановые, серые лесные, бурые лесные и другие почвы, т.е. те почвы, которые в естественном состоянии преобладали в соответствующих природных зонах до их широкого освоения.

II. В Красную книгу почв включаются также высокобонитетные целинные и освоенные почвы ограниченного распространения, изначально за-

нимающие в природных зонах небольшие площади и потому нуждающиеся в специальной охране для целей сбережения почвенного разнообразия. Например, для лесной зоны такими почвами являются высокоплодородные разновидности дерновых шунгитовых, дерново-карбонатных почв, почв ополей Русской равнины и др.

III. Подлежат также включению в Красную книгу уникальные почвы (независимо от степени плодородия) целинные или используемые человеком. Уникальность таких почв определяется или весьма специфическими факторами почвообразования (например, почвы равнинных территорий на локальных выходах редких кристаллических пород), или особой научной, познавательной, исторической значимостью (почвы научных стационаров с длительным проведением опытов, почвы базовых учебных полигонов, почвы ключевых археологических раскопок, почвы мемориального значения и др.).

IV. В Красную книгу заносятся эталоны почв и структур почвенного покрова различных систематических категорий. Почвенные эталоны характеризуются наиболее полным выражением специфических признаков выделяемых систематиками почв и структур почвенного покрова.

Занесенные в Красную книгу почвы защищаются с помощью особых форм охраны: почвенных или комплексных заповедников, заказников, почвенных памятников природы, национальных парков, агропочвенных заказников и др.

Занесение почв в Красную книгу сопровождается пояснительной информацией. На почвы I и II категорий (доминирующие и ограниченного распространения) дается общая характеристика их экологического значения, строения, свойств и диагностических признаков, а также указываются ареалы распространения. Почвы III и IV категорий (уникальные и эталонные) сопровождаются описанием критериев их выделения и кратким перечнем конкретных почвенных объектов, подлежащих особой охране.

"Почвенно-краснокнижные" работы необходимо проводить во всех субъектах Российской Федерации. В результате их осуществления должна появиться серия региональных Красных книг почв, на основе которых создается общая Красная книга особо ценных почв России. Указанные Красные книги утверждаются соответствующими природоохранными и правительственными органами страны регионального и федерального уровней.



"Почвенно-краснокнижные" работы осуществляются научными, производственными и общественными организациями соответствующего профиля. Кураторская и координационная функция реализуется ведущими научно-исследовательскими и учебно-научными центрами страны и Докучаевским обществом почвоведов, Российской академией наук, добывающимися одновременно целевой финансовой поддержки работ по особой охране почв, важнейшей составной частью которых является создание Красной книги почв.

"Почвенно-краснокнижные" работы являются составной частью работ по подготовке комплексной Красной книги природы и ноосферы, призванной выполнить роль важнейшего механизма сохранения биосферы и географической оболочки, ставших неотъемлемой частью глобальной системы общество-природа.

Перечисленные общие положения почвенных Красных книг опираются на теоретические постулаты охраны почв в целом [3-7]. К их числу относится признание того, что почва и вся почвенная оболочка Земли – незаменимая структурно-функциональная составляющая планетарной суперсистемы – геобиосоциосферы.

Важнейшим условием жизни и развития геобиосоциосферы в направлении ее эволюции в геобионоосферу является сохранение планетарных констант всех приповерхностных оболочек Земли – атмосферы, гидросферы, литосферы, собственно биосферы, педосферы.

Человечество (социосфера и техносфера) по силе своего воздействия на планету, имеющего преимущественно негативный характер, превзошло многие глобальные процессы. Особенно пострадавшими оказались природные почвы и экосистемы, основные площади которых подверглись антропогенной трансформации, в основном негативного характера. Это связано во многом с тем, что охрана природы, зародившаяся на Западе более 200 лет назад [5], характеризовалась главным образом ботанико-зоологической направленностью. Сохранение разнообразия и площадной представительности природных почв и экосистем не входило в сферу ее первоочередных интересов.

Из выше сказанного вытекает главное стратегическое направление охраны природы: экстренное предотвращение не только дальнейшей деградации природных почв и экосистем, но и их восстановление на значительных площадях в ряде природных зон и регионов [6, 8]. Одним из важных механизмов осуществления данной за-

дачи оказывается создание Красных книг почв и экосистем и реализация особой охраны наиболее ценных из них.

Кратко рассмотрим некоторые особенности решения почвенно-экосистемной краснокнижной проблематики для степных и лесных территорий.

Первая принципиальная позиция: признание того, что степная, а также и лесостепная зоны в большинстве субъектов Федерации подверглись чрезмерному освоению. При этом выделение эталонных, редких и исчезающих почв и экосистем не проводилось своевременно и с необходимой полнотой. В результате общая площадь особо охраняемых территорий (ООТ) здесь более чем скромна. Об этом говорят многие исследователи, в частности, подчеркивая, что суммарная площадь степных особо охраняемых площадей, включая горные степи, составляет менее 1 % [5]. Кроме того, на уже включенные в сеть ООТ почвы и экосистемы оказывается значительный антропогенный пресс из-за недостаточного соблюдения режима защиты ценных объектов.

Учитывая, что площадь различных ООТ в России в ближайшее десятилетие должна быть принципиально расширена, необходима ускоренная разработка и реализация программы включения в сеть ООТ на новых почвенных и экосистемных объектов с составлением на них соответствующей документации (табл. 1, 2).

При этом важно постоянно держать в поле зрения два важнейших направления работ. Во-первых, делать всё возможное для максимального сохранения еще уцелевших природных почв и экосистем. И, во-вторых, добиваться создания и реализации программ геобионоосферного землепользования [6, 7] в различных регионах степной и лесостепной зон.

Один из важных постулатов такого землепользования – положение о том, что сумма социально-экономических полезностей от использования территории тесно зависит от степени ее освоения. Расчеты показали, что для районов с умеренным климатом максимум достигается при 35-40 % освоении ландшафтов. При расширении дальнейшей эксплуатации земель социально-экономическая полезность начинает заметно снижаться, а при полном освоении района составляет лишь 25 % от возможного максимума [5].

Россия в связи с появлением больших массивов выведенных из обработки почв может заметно оптимизировать структуру земельных угодий, значительно увеличив площади ООТ с восстанов-

Таблица 1.

*Виды почвенных объектов особой охраны*

Объект	Основные формы охраны
Целинные эталонные почвы	Комплексные и почвенные заповедники и заказники
Редкие целинные и освоенные почвы	Почвенные заповедники, заказники и памятники природы
Почвы мемориального значения	Памятники истории, почвенные заказники
Почвы опорных пунктов исследовательских учреждений	Почвенные заказники
Почвы ключевых учебных полигонов	То же
Сильноокультуренные почвы — модели высокого плодородия	Агрочувствительные заказники, опытные станции, государственные сортоиспытательные участки
Почвы как среда обитания растений и животных, включенных в Красную книгу	Комплексные заповедники и заказники
Реперные почвы - объекты мониторинга	Ценные почвенные объекты специального использования
Огородные высокоокультуренные почвы	Ценные почвенные объекты, защищаемые от застройки и загрязнения
Ископаемые природные почвы	Почвенно-палеонтологические заказники
Почвы археологических объектов	Почвенно-археологические заказники и памятники
Городские почвы повышенной экологической значимости	Ценные почвенные объекты, защищаемые от застройки и загрязнения

Таблица 2.

*Экологический паспорт ценного почвенного объекта (ЦПО)*

№ п/п	Общие сведения
1	Название ЦПО, площадь (в га), кто является землепользователем
2	Значение ЦПО, характер использования
3	Административный район, область
4	Состояние и стадия оформления охраны ЦПО
5	Ф.И.О. рекомендовавших ЦПО для особой охраны, год рекомендации
6	Местоположение ЦПО, схема расположения с указанием масштаба
7	Геолого-географические условия и экзогенные процессы в районе ЦПО
8	Почвы, генетические горизонты и их мощность
9	Антропогенные процессы, изменения ЦПО и прилегающих территорий, прогнозные оценки изменений
10	Основные особенности ЦПО, являющиеся основанием для занесения его в Красную книгу почв
11	Рекомендуемые мероприятия по особой охране ЦПО, по режиму охраны, ответственные за охрану организации
12	Основная литература по ЦПО (если имеется или готовится)

ливающимися природными почвами и экосистемами [9]. Для этого необходима, прежде всего, разработка и реализация программ по выявлению участков, где достаточно далеко продвинулись восстановительные почвенно-экосистемные процессы в направлении регенерации зональных природных комплексов. Именно такие участки должны стать первоочередными претендентами на дополнительное включение в сеть особо охраняемых территорий. Восстановление зональных природных комплексов в лесостепи и степи будет заметно способствовать регенерации ослабевших экологических функций данных зон, среди которых в первую очередь выделяются: гумусовая

и карбонатная аккумуляция в почвах CO<sub>2</sub>; депо внутрипочвенного органического вещества; сохранение и восстановление биоразнообразия, в основном в двухъярусной почвенно-напочвенной экологической нише для живых организмов; обеспечение развития и взаимодействия различных этносов и форм хозяйствования, особенно аграрного и экологического направления и др. [4, 5].

При планировании конкретных почвенно-краснокнижных работ базовым вариантом должна стать подготовка Красных книг почв субъектов Федерации. В тех же случаях, когда более эффективной оказывается межсубъектная интеграция специалистов, возможна подготовка почвенно-

краснокнижных произведений для нескольких взаимосвязанных регионов, в том числе и экономического района в целом, на основе скоординированных программ [5, 6]. Так, нами рассматривался вариант подготовки Красной книги почв Центрально-Черноземного экономического района, объединяющего Белгородскую, Воронежскую, Курскую, Липецкую, Тамбовскую области.

Венчает работу по особой охране ценных почвенных объектов Федеральная Красная книга почв России, первый выпуск которой был издан в 2009 г. под эгидой Общества почвоведов, при котором работает в течение ряда лет подкомиссия по Красной книге и особой охране почв [6].

При обсуждении вопросов подготовки Красных книг почв степных регионов важно учитывать уже полученный опыт проведения данных работ [9, 3,4,10 и др.]. Так, в Материалах Всероссийской научной конференции «Красная книга почв и охрана почвенного покрова» (Ялта, 2015) обращается внимание на несомненную важность почвенно-краснокнижных работ при одновременной сложности их проведения в районах сплошного освоения [9, 10]. Тем не менее, исследователи стремятся к осуществлению задач особой охраны почв и в регионах высокой распашки земель.

Например, планируется подготовка Красной книги почв Воронежской области [9]. К включению в нее подлежат: 1) почвенные эталоны, включающие зональные и аazonальные эталоны почв и эталоны почвенного покрова; 2) редкие почвы, включающие редкие почвы России, редкие региональные почвы; 3) исчезающие почвы, состоящие из исчезающих почв России и исчезающих региональных почв; 4) уникальные почвы, состоящие из уникальных почв России и уникальных региональных почв; 5) агроземы, включающие ценные деградированные агроземы, слабокультуренные агроземы, высококультуренные агроземы. Порядок описания почв в предполагаемых разделах должен включать координаты и условия залегания почвенного разреза, морфологическую, химическую и другие характеристики почв и рекомендации по режиму их охраны или рациональному использованию [2].

Рассмотрим некоторые почвенно-краснокнижные вопросы относительно лесных регионов. Данная проблема для России имеет, несомненно, важное значение, поскольку лесные почвы и экосистемы в ней преобладают. Поэтому не случайно и в научной печати, и на форумах специалисты по лесному почвоведению регулярно публиковались и

выступали с докладами по особой охране почв и экосистем. Усилия не пропали даром. В Российской Федерации была выпущена «Красная книга почв Ленинградской области» - первое почвенно-краснокнижное произведение по лесной зоне страны [11].

Говоря об актуальности этой работы, ее авторы обращают внимание на то, что данный регион характеризуется своеобразным сочетанием факторов почвообразования, сложной историей геологического развития территории, сильным антропогенным воздействием на почвенный покров, создающим реальную угрозу потери почвенного и биологического разнообразия. Следует отметить, что указанные характерные черты природы и почвенного покрова Ленинградской области в той или иной мере присущи и для ряда других субъектов Федерации, расположенных на территории лесной зоны. Следовательно, и для них проведение почвенно-краснокнижных работ также актуально.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог обсуждению рассмотренных в настоящей публикации вопросов, обратим внимание еще на такое важное обстоятельство, как существенный вклад особой охраны почв и экосистем в успешное функционирование, сохранение и развитие сельской геобиоцивилизации [8], образующей с городской геобиоцивилизацией единую систему, где каждая из составляющих выполняет свои незаменимые функции. Для России с ее обширной территорией и высоким этническим и природно-культурным разнообразием успешное решение данной проблемы, как и всего комплекса природоохранных задач, имеет принципиальное значение.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитин Е.Д. Жизнь и будущее почв / Е.Д. Никитин — М: Знание, 1979. — 45 с.
2. Ташнинова Л.Н. Красная книга почв и экосистем Калмыкии / Л.Н. Ташнинова. — Элиста, 2000. — 250 с.
3. Климентьев А.И. Красная книга почв Оренбургской области / А.И. Климентьев [и др.] — Екатеринбург, 2001. — 295 с.
4. Красная книга почв России: Объекты Красной книги и кадастра особо ценных почв / Отв. ред. Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин — М: МАКС-Пресс, 2009. — 575 с.
5. Добровольский Г.В. Экология почв. Учение об экологических функциях почв / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин — М.: Изд-во МГУ, 2012. — 415 с.

6. Никитин Е.Д. Сохранение и восстановление природных почв и экосистем как стабилизирующего экофона биосферы / Е.Д. Никитин [и др.] // Вестник Воронежского гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация, 2015. — № 1. — С. 64-70.

7. Nikitin E.D. Life basis of the Earth: soil – Russia – civilization / E.D. Nikitin. — М: МАКС-Пресс, 2010. — 195 p.

8. Никитин Е.Д. Основа жизни на Земле: почва – Россия – цивилизация / Е.Д. Никитин. — М: МАКС-Пресс, 2010. — 240 с.

9. Девятова Т.А. Концепция и структура Красной книги почв Воронежской области / Т.А. Девятова [и др.] // Красная книга почв и ее значение для охраны почвенного покрова: Материалы всероссийской конференции. — Симферополь: ИТ «АРИАЛ», 2015. — С 16-19.

10. Красная книга почв и ее значение для охраны почвенного покрова / Материалы всероссийской конференции. — Ялта, 2015. — 240 с.

11. Апарин Б.Ф. Красная книга почв Ленинградской области / Б.Ф. Апарин [и др.] — СПб.: Аэроплан, 2007. — 320 с.

*Музей Землеведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова*  
Никитин Е. Д., ведущий научный сотрудник, д.б.н.

Тел. 8(495)939-25-52

E-mail: z1110166@mail.ru

*Никитина Ольга Георгиевна – кандидат биологических наук, научный сотрудник*

*Сабодина Е. П., кандидат философских наук, научный сотрудник*

*Воронежский государственный университет*  
Щеглов Д. И., заведующий кафедрой почвоведения и управления земельными ресурсами, д.б.н., профессор

Тел.: (4732)208-393

E-mail: dpoch@mail.ru.

*Museum. Moscow state University*  
Nikitin E. D., PhD, Dr.Sci., Leading Researcher  
Ph.: 8(495)939-25-52  
E-mail: z1110166@mail.ru

*Nikitina O. G., the candidate of biological Sciences, the scientific staff*

*Cabodina E. P., the candidate of philosophical Sciences, the scientific staff*

*Voronezh state University*  
Shcheglov D. I., Head of the Department of soil science and land management, Dr.Sci., Professor  
Ph.: (4732)208-393  
E-mail: dpoch@mail.ru.

УДК 615.074

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТРАВЫ  
ТИМЬЯНА ПОЛЗУЧЕГО РАЗЛИЧНЫХ ФИРМ-  
ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

О. А. Винокурова, А. И. Сливкин, О. В. Тринеева  
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»  
Поступила в редакцию 20.01.2016 г

**Аннотация.** Проведено исследование элементного состава травы тимьяна ползучего методом масс-спектрометрии. Установлено, что доля микро- и макроэлементов в сырье различных производителей практически одинакова. Содержание токсичных тяжелых металлов и мышьяка в исследуемых образцах не превышает допустимых норм, установленных ОФС ГФ XIII издания.

**Ключевые слова:** элементный состав, масс-спектрометрия, трава тимьяна ползучего.

**Abstract.** A study of the elemental composition of grass creeping thyme by mass-spectrometry. It was found that the share of micro- and macroelements in the raw material from different manufacturers almost the same. The content of toxic heavy metals and arsenic in the samples does not exceed the permissible norms established by general pharmacopoeia article of State Pharmacopoeia XIII edition.

**Keywords:** elemental composition, mass-spectrometry, grass creeping thyme.

Известно, во многих жизненных процессах, происходящих в растениях на молекулярном уровне, микроэлементы принимают самое активное участие, действуя через ферментную систему или непосредственно связываясь с биополимерами растений. Микроэлементы могут стимулировать или ингибировать процессы роста, развития и репродуктивную функцию растений [1].

Из 92 имеющихся в природе химических элементов 81 обнаружен в организме человека, при этом 15 из них (железо, йод, медь, цинк, кобальт, хром, молибден, никель, ванадий, селен, марганец, мышьяк, фтор, кремний, литий) признаны эссенциальными, т.е. жизненно необходимыми [1].

Минеральные компоненты подчеркивают терапевтическую значимость растения, что дает возможность использовать его в дальнейшем для создания моно- и поликомпонентных лекарственных средств. Лекарственное растительное сырье (ЛРС), предназначенное для получения фитопрепаратов с применением различных приемов экс-

трагирования в промышленных или домашних условиях и лекарственных средств без предварительного экстрагирования, мало изучено на предмет элементного состава. Следовательно, особую актуальность приобретает исследование макро-, микро- и ультрамикроэлементного состава ЛРС [2,3]. Сведения об элементном составе травы тимьяна различных видов в литературе довольно ограничены.

Цель работы - исследование элементного состава травы тимьяна ползучего различных производителей методом масс-спектрометрии.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования являлось высушенное измельченное ЛРС тимьяна ползучего отечественных производителей (ООО «Фитофарм» (Краснодарский край, г. Анапа) и ООО «Здоровье» (Московская область), соответствующее требованиям нормативной документации.

Полный макро-, микро- и ультрамикроэлементный состав изучаемого ЛРС проводили в соответствии с методическими указаниями 4.1.1483-03 «Определение содержания химических

---

© Винокурова О. А., Сливкин А. И., Тринеева О. В., 2016

Таблица 1

Результаты определения элементного состава травы тимьяна ползучего (в пересчете на абсолютно сухое сырье)

№ п/п	Элемент	Содержание, мкг/г	
		ООО «Фитофарм»	ООО «Здоровье»
Макроэлементы			
1	Калий	21032	23106
2	Кальций	14368	10722
3	Натрий	857	165
4	Фосфор	1648	2418
5	Магний	2256	2862
Микро- и ультрамикроэлементы			
6	Алюминий	671	911
7	Барий	49.6	70.1
8	Бериллий	0.022	0.033
9	Бром	6.02	4.62
10	Ванадий	1.31	1.02
11	Висмут	Менее 0.0005	<b>0.0041</b>
12	Вольфрам	0.0336	0.026
13	Гадолиний	0.05	0.09
14	Галлий	0.18	0.22
15	Гафний	0.023	0.091
16	Германий	0.044	0.062
17	Гольмий	0.0068	0.013
18	Диспрозий	0.0368	0.07
19	Европий	0.01	0.019
20	Железо	428	417
21	Золото	0.00047	0.0008
22	Индий	0.00085	Менее 0.0005
23	Иод	Менее 0.01	Менее 0.01
24	Иттрий	0.19	0.38
25	Иттербий	0.018	0.041
26	Кадмий	0.085	<b>0.45</b>
27	Кобальт	<b>0.34</b>	0.27
28	Лантан	0.28	0.51
29	Литий	1.32	0.44
30	Лютеций	0.0024	0.0055
31	Марганец	59.4	<b>199</b>
32	Медь	<b>12.7</b>	5.91
33	Молибден	<b>1.27</b>	0.29
34	Мышьяк	0.16	0.14
35	Неодим	0.26	0.44
36	Никель	1.54	<b>2.74</b>
37	Ниобий	0.1	0.2
38	Олово	0.038	Менее 0.001
39	Платина	0.00063	0.00255
40	Празеодим	0.066	0.11
41	Рений	0.003	0.0011
42	Ртуть	0.016	0.028
43	Рубидий	7.42	5.81
44	Рутений	Менее 0.0005	Менее 0.0005
45	Самарий	0.053	0.08
46	Свинец	0.55	0.33
47	Селен	0.2	0.08
48	Серебро	0.022	0.013
49	Скандий	Менее 0.001	Менее 0.001
50	<b>Стронций</b>	<b>85</b>	40
51	Сурьма	0.02	0.047
52	Таллий	0.015	0.031
53	<b>Тантал</b>	0.0062	<b>0.017</b>
54	Теллур	0.001	Менее 0.001
55	<b>Тербий</b>	0.0069	<b>0.013</b>
56	<b>Титан</b>	32.1	<b>78.8</b>
57	Торий	0.091	0.14
58	Тулий	0.0026	0.006
59	Уран	0.026	0.044
60	Хром	2.21	1.79
61	Цезий	0.078	0.061
62	Церий	0.56	1.0
63	Цинк	24.5	28.9
64	Цирконий	0.75	3.33
65	Эрбий	0.019	0.04
66	Бор	26.6	21.6

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты определения полного элементного состава изучаемых образцов травы тимьяна ползучего приведены в таблице 1.

Проведённый анализ показал, что в сырье тимьяна представлен широкий спектр эссенциальных элементов (микроэлементов). Наибольшее содержание в траве отмечено для элементов – Al, Fe, Mn, Ba, Ti, Sr, Zn, Cu и В. Установлено, что доля микро- и макроэлементов в сырье различных производителей практически одинакова (рис. 1). Однако, трава тимьяна фирмы - производителя ООО «Фитофарм» накапливает в больших количествах Co, Cu, Sr, а сырье фирмы ООО «Здоровье» - Cd, Mn, Ni, Ti, Tl, что может влиять на терапевтический эффект ЛРС.

Калий в наибольшей степени накапливаемый изучаемым ЛРС макроэлемент - регулирует кислотно - щелочное равновесие крови, водно-солевой баланс, осмотическое давление, принимает участие в передаче нервных импульсов. Активизирует работу некоторых ферментов, углеводный и белковый обмен, необходим для синтеза белка, преобразования глюкозы в гликоген. Улучшает деятельность кишечника [1]. Натрий способствует поддержанию осмотического давления в жидкостях организма и водного баланса, участвует в транспорте аминокислот, глюкозы, различных неорганических и органических анионов через мембраны клеток. Формирует потенциал действия посредством обмена с ионами калия. Регулирует объём циркулирующей крови, нормализует деятельность миокарда. Также является катализатором работы ряда пищеварительных ферментов [1]. Алюминий принимает участие в процессе регенерации эпителиальной и соединительной тканей, в образовании пептидов и фосфатных комплексов. Данный металл влияет на функцию околотитовидных желез, оказывает как активизирующее, так и тормозящее действие на пищеварительные ферменты [1].

Можно отметить высокое содержание фосфора и магния, что согласуется с их важной ролью в процессе биосинтеза продуктов первичного и вторичного метаболизма. Фосфор, в организме человека, участвует во всех видах обмена веществ, необходим для нормального функционирования нервной системы, сердечной мышцы. Магний способствует выведению холестерина из организма, усилению перистальтики кишечника и секреции желчи. Са участвует в процессах передачи нервных импульсов, участвует в регуляции сократимости скелетных и сердечных мышц, влияет на кислотно-щелочное равновесие организма, обеспечивает активность ряда ферментов, необходим для функционирования клеточных мембран, способствует стабилизации тучных клеток, тормозит высвобождение гистамина, является фактором свертываемости крови, снижает в крови содержание холестерина и участвует в формировании иммунного ответа [1]. Никель благотворно влияет на процессы кроветворения, активирует ряд ферментов, избирательно ингибирует многие РНК. При избыточном поступлении никеля в организм в течение длительного времени отмечаются дистрофические изменения в паренхиматозных органах, нарушения со стороны сердечно-сосудистой, нервной и пищеварительной систем. Медь входит в состав ферментов цитохромоксидазы, тировиназы,

супероксиддисмутазы и др. Способствует анаболическим процессам в организме, участвует в тканевом дыхании, инактивации инсулиназы. Медь оказывает выраженное гемопоэтическое действие. Основным метаболитом, обеспечивающим в плазме антирадикальный эффект является церулоплазмин - медьсодержащий белок. Марганец участвует в белковом и фосфорном обмене, в половой функции и в функции опорно-двигательного аппарата, участвует в окислительно-восстановительных процессах, при его участии происходят многие ферментативные процессы, а также процессы синтеза витаминов группы В и гормонов. Дефицит марганца сказывается на работе центральной нервной системы и стабилизации мембран нервных клеток, на развитии скелета, на кроветворении и реакциях иммунитета, на тканевом дыхании.

Распределение макро- и микроэлементов в траве тимьяна ползучего различных фирм-производителей приведено на рис. 1.

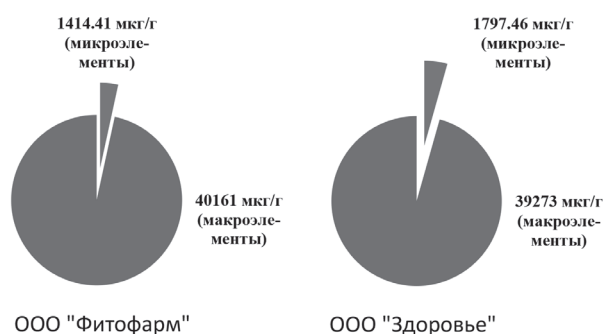


Рис. 1. Доля макро- и микроэлементов в комплексе элементов травы тимьяна ползучего

На рисунке 2 представлена доля токсичных элементов (тяжелых металлов и мышьяка) в общей сумме минерального комплекса травы тимьяна ползучего различных производителей.

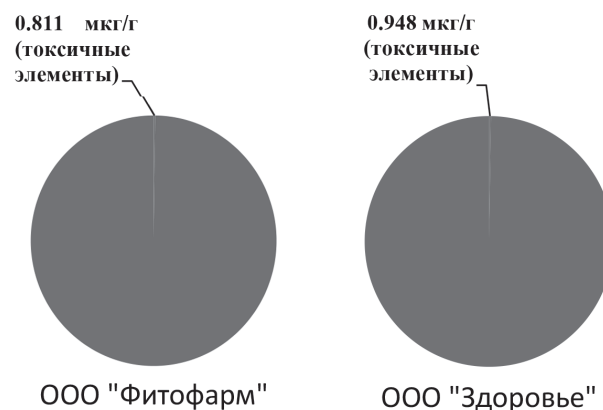


Рис. 2. Доля токсичных элементов в комплексе элементов травы тимьяна ползучего

Данные рис. 2 свидетельствуют о том, что в сырье ООО «Здоровье» содержание токсичных элементов больше, чем в сырье ООО «Фитофарм». Данный показатель зависит от места произрастания заготавливаемых образцов, а также от загрязнения почвы и экологической обстановки местности. Содержание токсичных тяжелых металлов и мышьяка в исследуемых образцах не превышает допустимых норм (табл. 2) [5].

Таблица 2

Предельно допустимое содержание тяжелых металлов и мышьяка в ЛРС и лекарственных растительных препаратах [5]

Токсичный элемент	Не более, мкг/г
Свинец	6
Кадмий	1
Ртуть	0.1
Мышьяк	0.5

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведено исследование полного элементного состава травы тимьяна ползучего методом масс-спектрометрии. Результаты исследований свидетельствуют о соответствии сырья тимьяна фармакопейного вида требованиям нормативной документации по содержанию тяжелых металлов и мышьяка.

*Воронежский Государственный Университет*  
Винокурова О. А., аспирант первого года обучения фармацевтического факультета

*Тринеева О. В., кандидат фарм. наук, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии фармацевтического факультета*

*E-mail: trineevaov@mail.ru*

*Сливкин А. И., доктор фарм. наук, профессор, зав. кафедрой фармацевтической химии и фармацевтической технологии*

*E-mail: slivkin@pharmvsu.ru*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афиногенов Ю.П. Биогенные элементы и их физиологическая роль. Учебное пособие / Ю.П. Афиногенов, И.А. Бусыгина, Е.Г. Гончаров // Воронеж: ВГУ, 2008. — 143 с.
2. Тринеева О.В. Исследование микроэлементного состава плодов облепихи крушиновидной / О.В. Тринеева, А. И. Сливкин, Дортгульев Бабамырат // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2015. — №2. — С.124-128.
3. Тринеева О. В. Исследование микроэлементного состава листьев крапивы двудомной / О. В. Тринеева, А. И. Сливкин // Научные ведомости Белгородского Государственного Университета. Серия: Медицина. Фармация. — 2015. — №22(219). — Вып. 32. — С.169-174.
4. Определение содержания химических элементов в диагностируемых биосубстратах, препаратах и биологически активных добавках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной аргоновой плазмой. МУК 4.1.1483-03.
5. Государственная Фармакопея Российской Федерации. - XIII изд.: в 3 т. М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2015. — Режим доступа: <http://www.femb.ru/feml>.

*Voronezh State University*  
Vinokourova O. A., postgraduate student of the first year of pharmaceutical faculty

*Trineeva O. V., the candidate pharm. sciences, the senior lector of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology of pharmaceutical faculty*  
*E-mail: trineevaov@mail.ru*

*Slivkin A. I., the doctor pharm. sciences, the professor, manager of faculty of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, the dean of pharmaceutical faculty*  
*E-mail: slivkin@pharmvsu.ru*



## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ ПОТРЕБИТЕЛЬСКОГО ВЫБОРА ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Н. Б. Дрёмова<sup>1</sup>, Н. И. Афанасьева<sup>1</sup>, С. В. Соломка

<sup>1</sup>ГБОУ ВПО «Курский государственный медицинский университет»

Поступила в редакцию 15.04.2016 г.

**Аннотация.** В исследовании представлены результаты мониторинга отношения населения к лекарственным средствам по данным социологических опросов в 2002 и 2015 годах. Получены средние оценки 13 влияющих на выбор потребителя качеств лекарственных средств, среди которых 6 характеризуют их фармацевтические особенности и 7 являются товароведческими параметрами. В процессе ранжирования получены рейтинги потребительского отношения к ЛС за исследуемые годы и их изменения в целом за период мониторинга. Выявлены приоритетные качества ЛС, имеющие существенное значение для потребителей, в частности: эффективность, понятная информация на упаковке, низкая стоимость, незначительные побочные действия, удобный способ приема. Полученные результаты должны учитываться в информационно-консультативном общении провизоров с посетителями аптек.

**Ключевые слова:** потребительские качества лекарственных средств, социологический опрос, приоритетные качества, потребительское отношение, мониторинг.

**Abstract.** The research presents the results of monitoring public attitudes to medicines according to sociological surveys in 2002 and 2015. We received an average rating 13 influencing the choice of the consumer medicines qualities, among which 6 are characterized by their pharmaceutical features and 7 are merchandising parameters. In the process of ranking are obtained ratings of consumer attitudes to the medicines during the analyzed years and changes in the whole period of monitoring. Identified foreground quality of medicines that are essential for consumers, in particular: efficiency, clear information on the packaging, low cost, minor side effects, convenient way to receive. The results should be taken into account in the information and consultation dialogue of pharmacists with visitors of pharmacies.

**Keywords:** consumer medicines quality, sociological survey, foreground quality, consumer attitudes, monitoring.

Потребительский выбор лекарственных средств (ЛС) в настоящее время рассматривается как многофакторный процесс, результаты которого влияют, с одной стороны, на течение заболевания, выздоровление и профилактику его рецидивов у потребителя, а с другой стороны – на финансовые результаты аптечных организаций (АО), в которых приобретаются необходимые фармацевтические товары. Потребитель заинтересован в приобретении высокоэффективных, доступных по цене лекарственных препаратов (ЛП), а АО преследует цели формирования оптимальной ассортиментной политики для удовлетворения потребительского спроса и получения доходов от реализации ЛС. Эффективность данного процесса во многом зависит от профессиональных навыков

коммуникативного общения работников АО с посетителями, основу которых должны составлять знания факторов, влияющих на потребительский выбор ЛС. Специалисты считают исследования таких факторов приоритетными для результатов маркетинговой деятельности, так как они позволяют формировать удовлетворенность и сегмент лояльных к конкретной АО потребителей [1, 2, 3].

Целью настоящего исследования является мониторинг потребительского отношения населения к ЛС, изучение особенностей которого проводится с 2002 г. и продолжается до настоящего времени (2015 г.).

В качестве объектов исследования использовано мнение посетителей аптек о важности (значимости) для них тринадцати подобранных в наших исследованиях потребительских качеств ЛС [4, 5]. Для целей пролонгированного исследова-

ния и мониторинга перечень факторов в социологическом опросе 2015 г. не менялся.

Методы исследования: социологический опрос посетителей аптек с использованием специально подготовленной оригинальной анкеты. Всего опрошено 760 человек – по 380 в 2002 и 2015 годах. Выборки респондентов случайные для бесповторного отбора, достаточны для получения репрезентативных результатов при доверительной вероятности 0.95 и ошибке 0.05. В процессе обработки применялись методы: вариационная статистика, группировка, корреляционный анализ, ранжирование, логический, структурный и сравнительный анализы. Статистическая обработка осуществлялась с использованием программных продуктов пакета Microsoft® Office®.

Результаты исследования. В социологическом опросе приняли участие посетители аптек ряда областей Центрального федерального округа России (Курск, Воронеж, Тула, Москва, Орел, Белгород, Тамбов, Брянск).

В процессе статистической обработки получены результаты структурного анализа социально-демографических характеристик участников опроса. Так, по двум выборкам в анкетировании участвовало 45.2% мужчин и 54.8% посетителей АО женщин. Преобладающая доля в структуре респондентов по возрасту 77.1% приходится на людей трудоспособного возраста (21-60 лет). Чуть меньше половины (44.8%) в структуре составила доля опрошенных, имеющих высшее образование, а треть (32%) - среднее-специальное. Среди участников опроса 81.6% респондентов проживают в городах. По социальному статусу в числе участников 28% служащих, 25.8% рабочих, 22.6% пенсионеров; в оставшуюся долю 23.6% входят учащиеся и студенты (10.9%), предприниматели (7.3%), безработные (4.1%), другие (1.3%). Респонденты в своем большинстве (57%) состоят в браке. По уровню доходов (использовались средние суммы ежемесячных доходов на одного члена семьи) четверть участников опроса (24.1%) можно охарактеризовать как малоимущие с доходами в пределах 1 прожиточного минимума (в 2002 – 1.8 тыс. руб., в 2015 – 9.6 тыс. руб.); примерно половина (47.3%) имеют доходы от 1 до 2 прожиточных минимумов; 28.6% относятся к группе семей со средним достатком, если ориентироваться на современные финансовые показатели доходов россиян (свыше 2 прожиточных минимумов).

Полученный в процессе логического анализа портрет респондентов, принявших участие в со-

циологическом опросе, по нашему мнению, имеет среднестатистические характеристики потребителя ЛС. Так, показатели гендерного состава подтверждают аналогичные характеристики посетителей аптек (некоторое преобладание женщин), выявленные в других исследованиях. Среди посетителей есть люди разных возрастов, так как потребность в фармацевтической продукции возникает независимо от количества прожитых лет. Наличие высшего или среднего-специального профессионального образования является характерной для социума тенденцией последних десятилетий. Место проживания – преимущественно городские поселения – обусловлено тем, что привлечь больше сельских жителей, во-первых, не представляется технически возможным; во-вторых, предыдущий опыт опроса показал, что анкеты сельских респондентов часто не содержат ответы на все вопросы, и поэтому в статистическую обработку не включаются. По социальному статусу в опросе приняли участие все слои населения. Основной состав респондентов по признаку доходов относится к среднему классу россиян.

Кроме того, в процессе двух опросов установлено наличие у примерно половины респондентов хронических заболеваний, что обуславливает необходимость приобретения ими ЛС (43.3% для лечения и 21% для профилактики), причем доминирующая часть респондентов (83.4%) осуществляют лечение как по рекомендациям врачей, так и в порядке самопомощи. Следовательно, практически все участники опроса имеют опыт применения ЛС, что позволяет нам принять их оценки в отношении потребительских качеств лекарств в качестве экспертных мнений [6].

Таким образом, на основании представленных результатов структурного и логического анализов можно считать аудиторию респондентов представительной для целей настоящего исследования.

Изучались оценки респондентов по трехбалльной шкале 13 потребительских качеств ЛС, которые можно условно разделить на 2 группы, в частности: 1) фармацевтические свойства – 6 качеств – эффективность, незначительные побочные действия, удобная лекарственная форма, удобный способ приема, возможность редкого приема, небольшая дозировка; 2) товароведческие характеристики ЛС – 7 качеств – низкая стоимость, понятная информация на упаковке, привычное название, приверженность производителю, контроль первого вскрытия, удобный способ хранения, привлекательность упаковки. В

таблице 1 представлены результаты мониторинга потребительского отношения к ЛС за 2002 и 2015 годы по средним оценкам респондентов социологического опроса.

Как следует из данных *таблицы 1*, в процессе сравнительного анализа за 2002 и 2015 гг. получены следующие результаты мониторинга:

Из 13 исследуемых качеств только 3 сохранили свои места в рейтингах, в частности, первое место прочно удерживает за более, чем десятилетний период, потребительское качество «**эффективность**». На наш взгляд, этот факт вполне обоснован, т.к. для любого потребителя важен эффект от приема ЛС, т.е. выздоровление или облегчение течения болезни. Этот вывод априори подтверждается и значительным ростом средней оценки ( $\bar{X}_2 / \bar{X}_1$ ) с 2.35 баллов до 2.83 балла, приближающейся к максимальной оценке в 3 балла.

Третье место в рейтингах 2002 и 2015 гг. удерживает качество «**понятная информация на упаковке**» с ростом средней арифметической оценки с 2.11 до 2.43 балла. В среднем рейтинге  $R_3$  это качество занимает даже второе место. Оно является важным для потребителя как элемент безопасности, предотвращающий риск неправильного применения и негативных последствий.

Последнее 13-е место в обоих рейтингах занимает качество «**привлекательность упаковки**» с увеличением в 2015 г. количества низких оценочных баллов (1-2 балла), что привело к снижению средней арифметической оценки с 1.74 до 1.39

баллов. К сожалению, данная маркетинговая характеристика ЛС как товара не является значимой для потребителей, и снижает эффективность усилий производителей представить упаковку своих товаров в лучшем оформлении. Для потребителя не особо важно в какой упаковке находится ЛС, а гораздо важнее конечный результат.

Для четырех качеств в период мониторинга значимость для потребителей выросла: они получили оценки в 2015 г. выше. В их число вошли следующие: «**удобная лекарственная форма**» - с 7-го места на 5-е; «**низкая стоимость**» - с 5-го на 2-е место; «**привычное название**» (приверженность бренду / торговой марке) – с 12-го на 7-е место; «**приверженность производителю**» - с 11-го на 9-е место. Полученные результаты, по нашему мнению, вполне закономерны. Ввиду наличия в России в последний год экономического кризиса потребители стараются оптимизировать свои расходы, в том числе и на здоровье. Низкая стоимость ЛС стала важным аргументом потребительского выбора тем более, что анализ социально-демографических характеристик выявил достаточно низкий уровень доходов большинства обращающихся в АО россиян. Удобство использования лекарственной формы ЛС в последние годы стало важным для потребителя, так как имеющийся в аптеках уже длительное время значительный ассортимент дженериков и аналогов позволил ему определиться с наиболее оптимальной и предпочитаемой формой выпуска ЛС. Кроме того, доступность широкого ассорти-

Таблица 1.

Мониторинг оценки потребительских качеств ЛС за 2002 и 2015 годы

№ п/п	Потребительские качества ЛС	2002 г.		2015 г.		Изм. $R_1 \rightarrow R_2$	Среднее	
		$\bar{X}_1$	$R_1$	$\bar{X}_2$	$R_2$		$\bar{X}_3$	$R_3$
	Фармацевтические свойства							
1	Эффективность	2.35	1	2.83	1	0	2.59	1
2	Незначительные побочные действия	2.24	2	2.24	4	-2	2.24	4
3	Удобная лекарственная форма	1.97	7	2.12	5	+2	2.04	6
4	Удобный способ приема	2.03	4	2.11	6	-2	2.07	5
5	Возможность редкого приема	1.98	6	1.79	8	-2	1.88	8
6	Небольшая дозировка	1.94	9	1.69	11	-2	1.81	11
	Товароведческие характеристики							
7	Низкая стоимость	1.99	5	2.52	2	+3	2.25	3
8	Понятная информация на упаковке	2.11	3	2.43	3	0	2.27	2
9	Привычное название	1.88	12	1.92	7	+5	1.90	7
10	Приверженность производителю	1.90	11	1.78	9	+2	1.84	9
11	Контроль первого вскрытия	1.96	8	1.71	10	-2	1.83	10
12	Удобный способ хранения	1.91	10	1.68	12	-2	1.79	12
13	Привлекательность упаковки	1.74	13	1.39	13	0	1.56	13

Примечание:  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3$  - средние арифметические значения оценки в баллах;  $R_1, R_2, R_3$  – место в рейтинге, прямое ранжирование.

Результаты ранговой корреляции

№ п/п	Показатели рейтингов	Коэффициент корреляции	Расчетный t-критерий Стьюдента	для P=0.95 $\Delta=0.05$ $t_{табл.}=2.16$
1	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub> (2002 / 2015)	0.82	4.75	
2	R <sub>1</sub> R <sub>3</sub> (2002 / ср.)	0.85	5.35	
3	R <sub>2</sub> R <sub>3</sub> (2015 / ср.)	0.99	23.2	

мента ЛС известных торговых марок и производителей также сформировала в последнее десятилетие определенную приверженность потребителей к ним, что не могло не повлиять на повышение оценок этих товароведческих характеристик.

Анализ оценок остальных шести качеств выявил тенденцию к снижению значимости для потребителей на два места в рейтингах. Это качества: «незначительные побочные действия», «удобный способ приема», «возможность редкого приема», «небольшая дозировка», «контроль первого вскрытия» и «удобный способ хранения». Безусловно, если целый ряд качеств в процессе ранжирования изменили свои места в большую сторону, то другие должны стать «менее важными» и занять места в рейтинге ниже. На момент исследования в 2015 г. в такой ситуации оказались именно вышеуказанные качества. Тем не менее, среди них «незначительные побочные действия» сохранили свои балльные оценки в размере 2.24 балла, а «удобный способ приема» даже повысил свои средние оценки с 2.03 до 2.11 балла. Остальные четыре качества получили в 2015 г. средние балльные оценки ниже, чем в исследовании за 2002 г.

Дальнейший мониторинг через 5-10 лет может изменить текущие сложившиеся позиции исследуемых качеств в потребительских предпочтениях, однако, на наш взгляд, основные качества скорее всего сохранят свой приоритетный статус.

Для доказательства взаимосвязи полученных результатов ранжирования использован метод ранговой корреляции по Спирмену. Коэффициенты корреляции и проверка их на статистическую значимость по t-критерию Стьюдента представлены в *таблице 2*.

Как следует из данных *таблицы 2*, ранговая корреляция подтвердила взаимосвязь между показателями рейтингов 2002 г. и 2015 г. со средними значениями и между собой. По значениям коэффициентов ранговой корреляции можно констатировать тесную связь и почти функциональную связь между значениями рейтинга 2015 г. и средними за период мониторинга. Все коэффициенты статисти-

чески значимы по t-критерию Стьюдента, т.к. расчетные значения превышают критерий табличный.

## ВЫВОД

С использованием мониторинговых социологических исследований в последнее десятилетие доказана приоритетная значимость для потребителей таких качеств ЛС, как эффективность, понятная информация на упаковке, низкая стоимость, незначительные побочные действия, удобный способ приема. В информационно-консультативном общении с посетителями аптек фармацевтические работники должны акцентировать внимание прежде всего на вышеуказанные особенности ЛС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бест Р. Маркетинг от потребителя / Р. Бест; Стокгольмская школа экономики. – 2-е изд. — М.: Манн, Иванов и Фербер, 2011. — 760 с.
2. Третьякова Е.В. Российские исследования потребителей фармацевтических товаров и услуг / Е.В. Третьякова, Л.В. Мошкова, Э.А. Коржавых // Новая аптека. — 2008. — №10. — С. 58-62; там же №11. — С. 65-68.
3. Фармацевтический маркетинг. Принципы, среда, практика / М.С. Смит, Е.М. Коласса, Г. Перкинс, Б. Сикер; Пер. с англ. — М.: Литтерра, 2005. — 392 с.
4. Дрёмова Н.Б. Фармацевтическая осведомленность и предпочтения потребителей лекарственных средств / Н.Б. Дрёмова, С.В. Соломка, О.В. Хорлякова // Экономический вестник фармации. — 2003. — №2. — С. 19-26.
5. Дрёмова Н.Б. Мониторинг фармацевтической осведомленности посетителей аптек / Н.Б. Дрёмова, С.В. Соломка, О.В. Хорлякова, Н.П. Ярошенко // Жизнь без опасностей. Здоровье. Профилактика. Долголетие. — 2011. — №1. — С. 108-113.
6. Дрёмова Н.Б. Мониторинг фармацевтической осведомленности населения: результаты, перспективы / Н.Б. Дрёмова, Н.П. Ярошенко, Н.И. Афанасьева, С.В. Соломка // Ремедиум. — 2016. - №1-2. - С. 68-71.

*Курский государственный медицинский университет*

*Дрёмова Н. Б., Доктор фармацевтических наук, Профессор, Заведующий кафедрой педагогики*

*Тел.: +7(4712)584855*

*E-mail: dremova@mail.ru*

*Kursk State Medical University  
Dremova N. B., Doctor of Pharmaceutical Sciences, Professor, Head of the Department of Pedagogy*

*Ph.: +7(4712)584855*

*E-mail: dremova@mail.ru*

*Афанасьева Н. И., Аспирант кафедры педагогики*

*Тел.: +7(4712)584855*

*E-mail: blueskyatg15@mail.ru*

*Afanaseva N. I., Postgraduate student of the Department of Pedagogy*

*Tel.: +7(4712)584855*

*E-mail: blueskyatg15@mail.ru*

*Соломка С. В., Кандидат фармацевтических наук, Бизнес-консультант*

*Тел.: +7(495)2255762*

*E-mail: svsteev@mail.ru*

*Solomka S. V., Candidate of Pharmaceutical Sciences, Business Consultant*

*Tel.: +7(495)2255762*

*E-mail: svsteev@mail.ru*

## ОЦЕНКА РАДИОНУКЛИДНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ НА ПРИМЕРЕ КОРНЕЙ ЛОПУХА ОБЫКНОВЕННОГО

Н. А. Дьякова<sup>1</sup>, А. И. Сливкин<sup>1</sup>, С. П. Гапонов<sup>1</sup>, И. А. Самылина<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет

<sup>2</sup>Первый МГМУ им. И.М. Сеченова

Поступила в редакцию 20.04.2016 г.

**Аннотация.** Проведен экологический анализ загрязнения радионуклидами верхних слоев почв и корней лопуха обыкновенного в Воронежской области. Значения коэффициентов накопления радионуклидов корнями лопуха обыкновенного составили для стронция-90 среднее по области значение составило 1.98 (варьирует от 1.78 до 2.32), для цезия-137 – 1.11 (от 0.97 до 1.32), для тория-232 – 0.49 (от 0.34 до 0.58), для калия-40 – 1.04 (от 0.94 до 1.17), для радия-226 – 1.93 (от 1.51 до 2.44), что свидетельствует о значительном кумулировании как естественных, так и искусственных радионуклидов.

**Ключевые слова:** Воронежская область, корни лопуха обыкновенного, коэффициенты накопления, радионуклиды.

**Abstract.** The ecological analysis of pollution by radionuclides of the top layers of soils and roots of a *Arctium lappa* in the Voronezh region is carried out. Values of coefficients of accumulation of radionuclides roots of a *Arctium lappa* have made for strontium-90 an average on area value has made 1.98 (varies from 1.78 to 2.32), for caesium-137 – 1.11 (from 0.97 to 1.32), for thorium-232 – 0.49 (from 0.34 to 0.58), for potassium-40 – 1.04 (from 0.94 to 1.17), for radium-226 – 1.93 (from 1.51 to 2.44) that testifies to a considerable kumulirovaniye of both natural, and artificial radionuclides.

**Keywords:** Voronezh region, roots of a *Arctium lappa*, accumulation coefficients, radionuclides.

Большая часть заготовок лекарственного растительного сырья сосредоточена в Центральном Черноземье. Освоение минеральных ресурсов, интенсивные технологии в сельском хозяйстве, связанные с использованием пестицидов, последствия Чернобыльской трагедии - все эти факторы резко обострили проблему обеспечения медицинской и фармацевтической промышленности растительным сырьем в полном объеме и ассортименте. Загрязненное лекарственное растительное сырье и фитопрепараты, полученные из него, являются одним из источников поступления поллютантов в организм человека [1,2]. Одними из наиболее опасных загрязнителей биосферы в настоящее время считаются радионуклиды в силу

их способности к миграции по биологическим цепям [3].

Целью нашего исследования были оценка радиоактивного загрязнения верхних слоев почв и лекарственного растительного сырья Воронежской области и выявление аккумулирующих способностей разных видов дикорастущего лекарственного сырья в отношении радионуклидов.

Для проведения исследований в рамках Воронежской области как среднестатистической области Центрального Черноземья нами были выбраны точки отбора образцов почв и лекарственного растительного сырья. Выбор исследуемых районов обусловлен характером специфического антропогенного воздействия на него (рис. 1): химические предприятия ООО «Воронежский Гипрокаучук» (28), ОАО «Минудобрения» (23),

ООО «Бормаш» (24); теплоэлектростанция «ВО-ГРЭС» (27), Нововоронежская атомная электростанция (АЭС) (8), Воронежский аэропорт (30), улица города (улица Ленинградская) (31), высоковольтные линии электропередач (ВЛЭ) (9), Воронежское водохранилище (29), малые города с развитой легкой промышленностью (Калач (26), Борисоглебск (25)), зона предполагаемой добычи никеля (4), зоны активной сельскохозяйственной деятельности (Лискинский (10), Ольховатский (11), Подгоренский (12), Петропавловский (13), Грибановский (14), Хохольский (15), Новохоперский (16), Репьевский (17), Воробьевский (18), Панинский (19), Эртильский (20), Верхнехавский (21), Россошанский (22) районы), зоны, подвергшиеся радионуклидному загрязнению в результате аварии на Чернобыльской АЭС (Нижедневицкий (5), Острогожский (6), Семилукский (7) районы) и в качестве сравнения – заповедная зона (Воронежский биосферный заповедник (1), Хоперский государственный природный заповедник в Новохоперском (2) и в Борисоглебском районах (3)). Кроме того, большое внимание уделено лекарственному растительному сырью, произрастающему вблизи автомобильных и железных дорог. Рассматривались разные природные зоны: лесная зона (Рамонский район) (32), лесостепь (Аннинский район (33)), степь (Павловский район) (34), где имеются крупные транспортные развязки трассы М4 «Дон», А144 «Курск-Саратов». Также рассмотрены нескоростная автомобильная дорога (Богучарский район) (35) и железная дорога (Рамонский район) (36).



Рис. 1. Карта отбора образцов почв и лекарственного растительного сырья (обозначения расшифрованы в тексте)

Со всех исследуемых территорий проводили отбор проб верхних слоев почв (глубиной 0-10 см) и смешанных проб лекарственного растительного сырья. В качестве лекарственного растительного сырья выбирали корни лопуха обыкновенного (*Arctium lappa* L.), как сырье, заготавливаемое преимущественно от дикорастущих растений, произрастающих как в естественных растительных сообществах, как и на урбанизированных территориях. Применяли теневую сушку при температуре 40-45 °С с хорошей вентиляцией.

Анализ образцов почв и лекарственного растительного сырья проводили на гамма-бета-альфа спектрометре-радиометре МКГБ-01 «РАДЭК» с программным обеспечением «ASW». Проводили определение основных (долгоживущих) искусственных радионуклидов (стронций-90, цезий-137) и часто встречаемых в природе естественных радионуклидов (калий-40, торий-232, радий-226).

Интенсивность переноса радионуклидов из почвы в растение характеризует коэффициент накопления (КН). Расчеты проводили по формуле:

$$КН = СЛРС / Спочва \quad (1)$$

где КН – коэффициент накопления радионуклида; СЛРС – удельная активность радионуклида в воздушно-сухой пробе лекарственного растительного сырья, Бк/кг; Спочва – удельная активность радионуклида в верхних слоях почвы, Бк/кг [4,5].

Результаты определений активности радионуклидов в изучаемых образцах верхних слоев почв приведены в таблице 1.

Анализ существующей нормативной документации показал, что предельно допустимое содержание (ПДС) радионуклидов в почве не установлено, в связи с чем судить о радионуклидном загрязнении исследуемых образцов не представляется возможным. Особенностью радиоактивных загрязнителей является то, что они обычно не изменяют уровень плодородия почв, но накапливаются в растениях. Поэтому предельно допустимая активность радионуклидов установлена лишь для продуктов питания для человека, кормов для животных, а также для лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе. Но и в этом случае нормируются только искусственные радионуклиды – цезий-137 и стронций-90, так как природные радионуклиды имеют очень большие периоды полураспада, некоторые из которых превышают возраст Земли (калий-40  $1.3 \cdot 10^9$  лет, торий-232  $1.405 \cdot 10^{10}$  лет, радий-226 1602 года).

## Результаты определений активности радионуклидов в образцах верхних слоев почв

№ п/п	Район сбора	Активность радионуклидов, Бк/кг				
		Стронций-90	Цезий-137	Торий-232	Калий-40	Радий-226
1	Воронежский биосферный заповедник	6.8	51.7	32.1	312	5.4
2	Хоперский заповедник	5.3	24.1	32.1	437	5.2
3	Борисоглебский район (Губари)	5.0	20.7	30.5	407	4.1
4	Елань-Колено	4.7	25.9	36.8	461	6.7
5	Нижнедевицк	9.1	49.8	30.2	481	9.1
6	Острогожск	7.1	49.8	41.1	597	9.8
7	Семилуки	7.8	59.2	35.9	508	11.0
8	Нововоронеж	4.2	58.1	40.6	487	9.1
9	Воронеж-Нововоронеж	6.7	59.7	32.3	478	10.0
10	Лискинский район	4.3	43.7	25.1	342	8.1
11	Ольховатский район	6.0	41.4	45.2	494	8.7
12	Подгоренский район	6.8	40.7	42.5	583	8.2
13	Петропавловский район	5.4	26.4	37.1	567	9.3
14	Грибановский район	5.7	23.8	39.8	459	9.8
15	Хохольский район	7.9	51.9	40.9	569	9.9
16	Новохоперский район	6.2	24.7	39.1	478	10.5
17	Репьевский район	7.8	50.8	34.9	508	8.8
18	Воробьевский район	5.3	21.5	35.9	442	8.4
19	Панинский район	7.1	42.9	38.8	481	9.8
20	Верхнехавский район	8.3	53.1	39.9	489	8.6
21	Эргиль	8.7	30.9	38.9	479	9.4
22	Россошанский район	6.7	43.4	41.1	583	8.3
23	Россошь (ОАО «Минудобрения»)	6.4	40.7	41.6	578	8.8
24	Поворино	5.2	23.8	28.9	381	9.0
25	Борисоглебск	5.3	24.9	31.1	428	8.4
26	Калач	6.8	24.8	37.8	537	8.1
27	Вблизи теплоэлектростанции «ВОГРЭС»	6.4	74.7	63.8	895	13.6
28	Вблизи ООО «Воронежский Гипрокаучук»	7.0	72.1	55.2	807	13.5
29	Вдоль низовья Воронежского водохранилища	7.4	70.5	52.9	809	13.3
30	Вблизи Воронежского аэропорта	5.9	45.9	35.8	390	8.0
31	Улица города	8.0	70.8	52.3	811	12.9
32	Трасса М4 (Рамонский район)	6.8	53.9	33.3	368	7.7
33	Трасса А144 (Анна)	5.2	51.9	41.4	458	4.7
34	Трасса М4 (Павловск)	4.6	42.5	28.6	351	7.0
35	Нескоростная автомобильная дорога (Богучар)	5.4	20.4	39.1	412	9.3
36	Железная дорога (Рамонский район)	7.2	34.6	33.5	369	7.8
Среднее для Воронежской области		6.4	42.9	38.5	506	8.9
Среднемировые значения (Тихомирову, 1988)		-	-	32	450	38

В целом же, полученные значения не велики и согласно данным литературы их можно считать среднестатистическими для радиационно безопасных районов. Несколько выделяются более высокой активностью цезия-137 районы Северо-

западной части области (Рамонский, Верхнехавский, Нижнедевицкий, Семилукский, Репьевский, Хохольский районы и г. Воронеж), однако, и это значения невелики и составляют в среднем 50-60 Бк/кг. Связать несколько повышенный уровень ак-



тивности указанных местностей можно с попаданием их в так называемую зону фоновых районов черновобильских радиоактивных выпадений.

Что касается значений активности природных радионуклидов, то они близки к среднемировым. Несколько повышена активность калия-40 (на 12% больше среднемировых значений) и тория-232 (на 19%). Однако это объясняется особенностью почв Воронежской области, в большинстве своем представленные черноземами, для которых характерны более высокие средние значения активности природных радионуклидов (500 Бк/кг для калия-40 и 44 Бк/кг для тория-232). Таким образом, почвы Воронежской области можно признать в целом радиологически благополучными.

Интересно также повышение значений активности природных радионуклидов калия-40 (на 57-74% по сравнению со средним по области значением), тория-232 (на 36-66% по сравнению со средним по области), радия-226 (на 45-53% по сравнению со средним по области) близ теплоэлектростанции «ВОГРЭС» и находящихся рядом районов (вблизи химического предприятия ООО «Воронежский Гипрокаучук», вдоль низовья Воронежского водохранилища, на улице го-

рода (улица Ленинградская)). Объяснить данный факт можно тем, что в течение более 70 лет ТЭЦ «ВОГРЭС» работала, используя в качестве топлива каменный уголь, сжигание которого является источником выбросов в окружающую среду ряда естественных радионуклидов, таких как калий-40, радий-226, радий-228, торий-232, свинец-210. Отечественные электростанции, работающие на угле с большой зольностью при степенях очистки 90-99 %, дают значительное количество выбросов этих радионуклидов, формирующее эффективную эквивалентную дозу значительно большую, чем атомные станции аналогичной мощности.

Анализ данных по исследованию лекарственного растительного сырья показывает, что для всех отобранных образцов удельная активность радионуклидов не превышает предельно допустимую [6].

Чтобы объективно оценить возможности разных видов изучаемого нами сырья по накоплению искусственных и природных радионуклидов, рассчитывались коэффициенты накопления. Средние по Воронежской области коэффициенты накопления радионуклидов лекарственным растительным сырьем приведены в таблице 2.

Таблица 2

Коэффициенты накопления радионуклидов в образцах корней лопуха обыкновенного (*Arctium lappa L.*)

№ п/п	Район сбора	Коэффициенты накопления радионуклидов				
		Стронций-90	Цезий-137	Торий-232	Калий-40	Радий-226
1	Воронежский биосферный заповедник	1.53	1.10	0.38	0.99	1.74
2	Хоперский заповедник	2.11	1.17	0.35	1.05	1.85
3	Борисоглебский район (Губари)	2.32	1.32	0.48	1.03	1.76
4	Елань-Колено	2.30	1.14	0.50	0.98	1.70
5	Нижнедевицк	1.84	1.15	0.47	0.89	1.98
6	Острогожск	1.96	1.07	0.49	0.99	1.98
7	Семилуки	1.95	1.01	0.54	1.00	1.83
8	Нововоронеж	2.14	1.03	0.50	0.99	2.05
9	Воронеж-Нововоронеж	1.93	0.98	0.54	1.04	2.03
10	Лискинский район	1.91	1.17	0.48	1.04	1.93
11	Ольховатский район	2.18	1.04	0.54	0.96	2.17
12	Подгоренский район	2.15	1.07	0.52	1.05	2.44
13	Петропавловский район	1.85	1.12	0.53	0.98	1.73
14	Грибановский район	1.96	1.17	0.41	1.07	2.02
15	Хохольский район	1.99	1.10	0.56	0.97	1.98
16	Новохоперский район	2.11	1.18	0.43	1.07	1.94
17	Репьевский район	1.95	1.13	0.42	0.98	1.81
18	Воробьевский район	2.08	1.26	0.54	1.02	2.06
19	Панинский район	1.96	1.09	0.34	1.08	1.90
20	Верхнехавский район	1.89	1.02	0.42	1.04	2.20

Таблица 2 (Продолжение)

Коэффициенты накопления радионуклидов в образцах корней лопуха обыкновенного (*Arctium lappa L.*)

№ п/п	Район сбора	Коэффициенты накопления радионуклидов				
		Стронций-90	Цезий-137	Торий-232	Калий-40	Радий-226
21	Эргиль	1.87	1.20	0.55	1.01	2.06
22	Россошанский район	1.96	1.06	0.44	0.97	2.07
23	Россошь (ОАО «Минудобрения»)	2.17	1.02	0.52	0.94	1.93
24	Поворино	1.94	1.19	0.53	1.14	2.16
25	Борисоглебск	1.81	1.20	0.52	1.06	1.83
26	Калач	1.78	1.24	0.50	1.06	2.17
27	Вблизи теплоэлектростанции «ВОГРЭС»	2.00	1.01	0.60	1.03	1.60
28	Вблизи ООО «Воронежский Гипрокаучук»	2.04	0.97	0.59	1.17	1.53
29	Вдоль низовья Воронежского водохранилища	1.84	1.04	0.46	1.13	1.51
30	Вблизи Воронежского аэропорта	1.83	1.02	0.57	1.05	1.99
31	Улица города	1.95	0.97	0.58	1.10	1.59
32	Трасса М4 (смешанный лес) (Рамонский район)	1.96	1.01	0.47	1.14	1.91
33	Трасса А144 (лесостепь) (Анна)	2.10	1.12	0.41	1.01	2.09
34	Трасса М4 (степная зона) (Павловск)	2.22	1.17	0.49	1.17	2.07
35	Нескоростная автомобильная дорога (Богучар)	1.91	1.28	0.49	1.15	2.00
36	Железная дорога (Рамонский район)	1.92	1.06	0.51	1.15	2.01
<b>Среднее для Воронежской области</b>		1.98	1.11	0.49	1.04	1.93

Значения коэффициентов накопления для корней лопуха обыкновенного достаточно велики: для стронция-90 среднее по области значение составило 1.98 (варьирует от 1.78 до 2.32), для цезия-137 – 1.11 (от 0.97 до 1.32), для тория-232 – 0.49 (от 0.34 до 0.58), для калия-40 – 1.04 (от 0.94 до 1.17), для радия-226 – 1.93 (от 1.51 до 2.44). Это свидетельствует о значительном кумулировании как естественных, так и искусственных радионуклидов в корнях лопуха обыкновенного.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-3733.2015.5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьякова Н.А. Экологическая оценка сырьевых ресурсов лекарственных растений в условиях нарастающей антропогенной нагрузки Центрального Черноземья / Н.А. Дьякова, И.А. Самылина, А.И. Сливкин, С.П. Гапонов // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. — 2014. — № 3. — С. 106-110.

2. Великанова Н.А. Оценка радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья в г. Воронеже и его окрестностях / Н.А. Великанова [и др.] // Известия Воронежского государствен-

ного педагогического университета. — 2013. — № 1 (260). — С. 232-236.

3. Дьякова Н.А. Экологическое состояние лекарственного растительного сырья Центрального Черноземья / Н.А. Дьякова, И.А. Самылина, А.И. Сливкин // Фармация. — 2015. — №1. — С. 3-6.

4. Сливкин А.И. Изучение радиационной безопасности лекарственного растительного сырья в городе Воронеже и его окрестностях на примере травы горца птичьего и листьев подорожника большого / А.И. Сливкин, С.П. Гапонов, Н.А. Великанова // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ: Материалы 5-й Международной научно-методической конференции «Фармообразование-2013», Воронеж, 16-18 апреля 2013 г. — Воронеж, 2013. — С. 513-515.

5. Сливкин А.И. Изучение особенностей накопления радионуклидов из почв лекарственными растениями *Polygonum aviculare* и *Plantago major*, произрастающими в городе Воронеже и его окрестностях / А.И. Сливкин, С.П. Гапонов, Н.А. Великанова // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Создание новых физиологически активных веществ: Материалы 5-й Международной научно-методи-

ческой конференции «Фармобразование-2013», Воронеж, 16-18 апреля 2013 г. – Воронеж, 2013. – С. 510-513.

*Воронежский государственный университет  
Дьякова Н. А., к.б.н., асс. каф. фармацевтической химии и фармацевтической технологии  
E-mail: Ninochka\_V89@mail.ru  
Тел.: (920) 4125352*

*Сливкин А. И., д.фарм.н., проф., зав. каф. фармацевтической химии и фармацевтической технологии  
E-mail: slivkin@pharm.vsu.ru  
Тел.: 255-47-76*

*Гапонов С. П., д.б.н., проф., зав. каф. зоологии и паразитологии  
E-mail: gaponov2003@mail.ru  
Тел.: (4732) 208861*

*Первый МГМУ им. Сеченова  
Самылина И. А., д.фарм.н., проф., член-корреспондент РАН, зав. каф. фармакогнозии;  
E-mail: laznata@mail.ru*

6. ОФС.1.5.3.0001.15 «Определение содержания радионуклидов в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах

*Voronezh State University  
Dyakova N. A., PhD, Assistantat Professor the pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology department  
E-mail: Ninochka\_V89@mail.ru  
Тел.: (920) 4125352*

*Slivkin A. Y., PhD, DSci, Full Professor, Head of the pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology department  
E-mail: slivkin@pharm.vsu.ru  
Тел.: 255-47-76*

*Gaponov S. P., PhD, DSci, Full Professor, Head of the Department of Zoology and Parasitology  
E-mail: gaponov2003@mail.ru  
Тел.: (4732) 208861*

*I.M. Sechenov First Moscow State Medical University  
Samylina I. A., Full Professor, PhD, Dsci, the corresponding member of the Russian Academy of Science, Head of the farmakognosiya department  
E-mail: laznata@mail.ru*

## АНТИГИПЕРГЛИКЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДЕВЯСИЛА ВЫСОКОГО ЦВЕТКОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ

Д. В. Моисеев

УО «Витебский государственный медицинский университет»

Поступила в редакцию 25.03.2016 г.

**Аннотация.** В статье приведены данные о влиянии условий хранения (герметичная и негерметичная упаковка, влажность сырья и температура) на параметры качества и эффективности (антигипергликемическая активность) для девясила высокого цветков. Наиболее выраженная антигипергликемическая активность наблюдалась у экстракта, полученного из цветков девясила с более высоким содержанием агликонов флавоноидов (сырье с влажностью 25% и хранившееся при комнатной температуре в течение трех лет). Экстракты, полученные как из свежесобранного и переработанного сырья, так и из сырья, хранившегося в различных условиях, также достоверно снижали уровень глюкозы у крыс по сравнению с контрольной группой.

**Ключевые слова:** девясил высокий; ВЭЖХ; фенольные соединения; кверцетин, кофейная кислота, ускоренные испытания.

**Abstract.** Influence of conditions of storage (in hermetic, and in not hermetic packing, humidity of the herbal substances and temperature) on quality parameters and efficiency (antihyperglycemic activity) for *Inula helenium* flos are described. The most express antihyperglycemic activity was observed at an extract received from *Inula helenium* flos with higher maintenance sum the aglycones flavonoids (herbal substances with humidity of 25 % and stored at a room temperature within three years). The extracts received both from freshen and processing of herbal substances, and from herbal substances, at storage in various conditions, also authentically reduced level of glucose at rats in comparison with control group.

**Keywords:** *Inula helenium*; HPLC; phenolic compounds; quercetin; HPLC; caffeic acid; accelerated tests.

Нарушение углеводного обмена, вызванного абсолютной или относительной нехваткой инсулина, обуславливает механизм развития сахарной болезни — сахарного диабета. В настоящее время количество людей с данным диагнозом составляет 415 миллионов (2015 г.), к 2040 г. прогнозируется увеличение их количества до 642 миллионов человек. При этом число больных с диагнозом «сахарный диабет второго типа» составляет около 90% [1].

Новым видом лекарственного растительного сырья (ЛРС) с доказанной антигипергликемической активностью являются цветки девясила высокого. Для водных извлечений из девясила высокого цветков в дозах 500-1000 мг/кг Ж.М. Дергачевой и соавт. *in vivo* была доказана фарма-

кологическая активность на модели аллоксан-индуцированного сахарного диабета у крыс и на модели пероральной сахарной нагрузки у интактных крыс [2]. Данный вид растительного сырья внесен в Государственную фармакопею Республики Беларусь. Стандартизация сырья проводится методом ВЭЖХ по содержанию суммы фенольных соединений в пересчете на кверцетин [3].

Известно, что в течение срока годности лекарственные средства, в том числе и растительного происхождения, должны отвечать требованиям регистрационного досье по параметрам эффективности, безопасности и качества. При оценке качества растительного сырья по количественному содержанию биологически активных веществ (БАВ) в фармакопейных статьях обычно указывается только нижняя граница содержания («содержится не менее ...»), а не «коридор» допустимых

значений, как для большинства синтетических фармацевтических субстанций. Поэтому содержание БАВ, а, следовательно, и фармакологическая активность для разных серий одного и того же наименования растительного сырья может различаться. Поэтому для увеличения сроков годности ЛРС первостепенную важность приобретает упаковка, в максимальной степени обеспечивающая сохранность БАВ в растительном сырье при хранении.

Методология проведения ускоренных испытаний и результаты оценки деструкции активных веществ в фармацевтических субстанциях растительного происхождения, в частности для левзеи сафлоровидной листьев и лабазника вязолистного цветков, были подробно рассмотрены в наших публикациях [4, 5], а методология исследований лекарственных средств на основе растительного сырья представлены в работах З.А. Темердашева и Н. Khalid [6, 7].

Целью настоящего исследования являлся сравнительный анализ количественного содержания БАВ и антигипергликемической активности спиртовых экстрактов БАВ из цветков девясила высокого, хранившихся при различных условиях.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экстракцию фенольных соединений из девясила высокого цветков проводили 60% этиловым спиртом при нагревании на водяной бане. Определение фенольных соединений проводили методом ВЭЖХ по методике Государственной фармакопеи РБ [3]. Исследования проводили на жидкостном хроматографе фирмы Agilent HP 1100 с диодно-матричным детектором. Использовали стандартные образцы кверцетина и хлорогеновой кислоты («Sigma-Aldrich»).

Сравнительное исследование фармакологической активности цветков девясила высокого до и после хранения проводили на модели пероральной сахарной нагрузки у интактных крыс [2]. Исследования проводили на 70 беспородных белых крысах (самцы и самки по 35 голов), массой 250-300 г. Животных подразделяли на семь групп по 10 животных (контрольная группа получала воду очищенную, группа получала препарат сравнения – глибенкламид, пять остальных групп получали экстракты из цветков девясила). За 1 час до введения глюкозы опытным животным интрагастально вводили экстракт девясила цветков в дозе 1000 мг/кг. Для приготовления экстрактов использовали образцы цветков девя-

сила высокого, заготовленные в 2011 (хранились в течение трех лет в негерметичной упаковке и в герметичной упаковке (влажность сырья 25%) при 20°C) и 2014 годах (хранились в течение 68 суток в негерметичной упаковке и в герметичной упаковке (влажность сырья 25%) при 60°C, а также свежепереработанное сырье хранилось до эксперимента при 20°C в течение 68 суток). Экстракцию БАВ из цветков проводили в соотношении 1 часть сырья к 10 частям экстрагента таким же образом, как и для количественного определения. Полученный экстракт охлаждали, профильтровывали и упаривали под вакуумом. Сухой остаток взвешивали и растворяли в объеме воды очищенной при помощи ультразвука в дозе 1000 мг/кг. В качестве препарата сравнения использовался глибенкламид в дозе 10 мг/кг. Раствор глюкозы (500 г/л) вводили интрагастально в дозе 3 г/кг. Уровень глюкозы в крови из хвостовой вены через определенные промежутки времени, используя портативный экспресс-измеритель концентрации глюкозы в крови «Fine test Auto-coding Premium» (диапазон концентраций глюкозы 0.6-33.3 ммоль/л).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На первом этапе оценивали изменение качественного (рис. 1) и количественного состава фенольных соединений в цветках девясила высокого до и после хранения (табл. 1).

Из представленной таблицы 1 видно, что при длительном хранении при 20°C в негерметичной упаковке за три года происходит снижение концентрации суммы фенольных кислот на 9%, суммы агликонов флавоноидов на 60%; при влажности сырья 25% сумма фенольных кислот снижается на 28%, агликонов флавоноидов увеличивается на 14%. Увеличение содержания агликонов флавоноидов можно объяснить ферментативным гидролизом гликозидов флавоноидов до агликонов. При краткосрочном хранении (68 суток) при 60°C происходило снижение содержания фенольных кислот на 24%, суммы агликонов флавоноидов на 27% в негерметичной упаковке; при влажности сырья 25% сумма фенольных кислот снижается на 73%, сумма агликонов флавоноидов на 55%.

При исследовании сахароснижающей активности экстрактов из цветков девясила, хранившихся при различных условиях, оказалось, что максимальное содержание глюкозы в крови крыс наблюдается через 30 минут после перорального приема и колеблется в пределах от 5.9 (после вве-

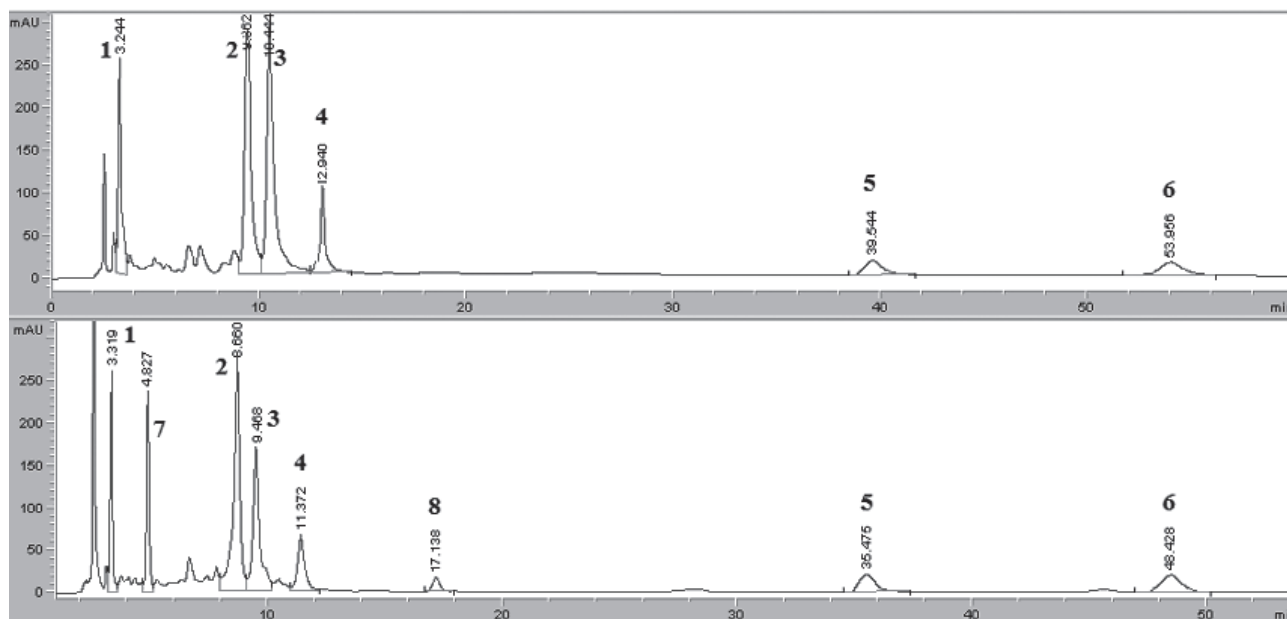


Рис.1. Хроматограммы экстракта девясила высокого цветков свежепереработанного (вверху) и после хранения при температуре 20°C при влажности сырья 25% в течение трех лет (внизу). Пики веществ: 1 – хлорогеновая кислота; 2, 3, 4 – фенольные кислоты; 5 – кверцетин; 6 – 3-О-метилкверцетин; 7 – кофейная кислота и 8 – фенольная кислота – продукты деструкции при хранении при повышенной влажности.

Таблица 1

Изменение качественного фенольного состава цветков девясила высокого после хранения (n=3; P=0.95)

Условия хранения сырья	Соотношение фенольных кислот, %				Сумма фенольных кислот в сухом сырье в пересчете на хлорогеновую кислоту, мг/г	Соотношение флавоноидов, %		Сумма агликонов флавоноидов в сухом сырье в пересчете на кверцетин, мг/г
	Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4		Пик 5	Пик 6	
Свежепереработанное	17.7	35.7	39.4	7.2	18.7	48.0	52.0	14.0
При 20°C, негерметичное, 3 года	20.1	34.5	38.1	7.4	17.0	24.7	75.3	5.6
При 20°C, 25%, 3 года	44.9	32.7	15.9	6.5	13.4	46.4	53.6	15.9
При 60°C, негерметичное, 68 суток	18.6	35.7	39.0	6.7	14,2	45.7	54.3	10.2
При 60°C, 25%, 68 суток	23.4	33.9	23.0	19.7	5.0	55.7	44.3	6.3

Таблица 2

Уровень глюкозы (моль/л) у животных после перорального введения раствора глюкозы

	Самцы				
	0 минут	30 минут	60 минут	90 минут	120 минут
дев свеж	5.2±0.6	7.5±0.7	7.2±0.5	6.9±0.7	6.5±0.2
дев 20 откр	4.8±0.1	8.0±0.4	7.2±0.5	6.6±0.3	6.3±0.2
дев 20 25%	4.6±0.5	6.6±0.5	6.0±0.5	5.9±0.4	5.6±0.5
дев 60 откр	5.8±0.4	8.3±0.7	8.0±0.5	7.6±0.7	6.8±0.2
дев 60 25%	5.5±0.6	8.1±0.3	7.9±0.4	7.5±0.4	7.3±0.4
глибенкламид	4.7±0.6	5.9±0.4	5.5±0.4	4.3±0.4	4.3±0.5
контроль	6.5±0.6	9.0±0.8	7.7±0.3	6.8±0.3	6.6±0.3
	Самки				
	0 минут	30 минут	60 минут	90 минут	120 минут
дев свеж	5.3±0.3	8.4±0.6	7.9±0.4	7.5±0.4	7.3±0.5
дев 20 откр	5.0±0.6	8.4±0.6	6.8±0.3	6.5±0.2	6.3±0.2
дев 20 25%	4.1±0.3	8.7±0.6	6.9±0.5	6.4±0.4	5.8±0.4
дев 60 откр	3.9±0.4	7.6±0.6	6.9±0.4	6.1±0.4	5.6±0.5
дев 60 25%	5.4±0.5	8.1±0.4	8.0±0.6	7.9±0.4	7.6±0.3
глибенкламид	3.9±0.4	6.4±0.7	5.3±0.3	3.8±0.5	3.3±0.4
Контроль	4.7±0.2	9.9±0.5	8.1±0.8	7.4±0.5	7.3±0.5

дения глибенкламида) до 9.9 ммоль/л (контроль). Во всех случаях концентрация глюкозы в крови у самок превосходила концентрацию у самцов.

Наибольшую антигипергликемическую активность проявлял экстракт, полученный из цветков девясила, хранившихся в герметичной упаковке при комнатной температуре с влажностью 25% в течение трех лет. При применении остальных экстрактов максимальный уровень глюкозы через 30 минут составлял в среднем 8.0-8.2 ммоль/л. Исходя из того, что уровень глюкозы в крови крыс более плавно, по сравнению с контрольной группой, можно предположить, что основной механизм действия растительных экстрактов связан с замедлением процесса всасывания глюкозы в желудочно-кишечном тракте. При приеме водного настоя из цветков девясила в дозе 1000 мг/кг у крыс-самцов через 30 минут при аналогичной сахарной нагрузке наблюдаются следующие показатели глюкозы в крови: группа «глибенкламид» – 6.2 ммоль/л; «настой девясила» – 7.4 ммоль/л; контроль – 8.6 ммоль/л [2]. Сравнивая эти данные с полученными нами, можно отметить, что для самцов и водный настой и раствор сухого остатка, полученный при экстракции спиртом, для свежепереработанных цветков девясила снижают уровень глюкозы примерно на 50% по сравнению с контролем. Экстракт с большим содержанием агликонов флавоноидов имеет большую антигипергликемическую активность: снижает уровень глюкозы до 80% по сравнению с контрольной группой (самцы). Экстракты, полученные из сырья с относительно более низким содержанием агликонов флавоноидов, снижают уровень глюкозы на 30-40% по сравнению с контролем.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При длительном хранении при комнатной температуре и высокой влажности происходит гидролиз гликозидов флавоноидов до агликонов, повышение температуры приводит к более глубокой деструкции флавоноидов до фенольных кислот.

*Витебский государственный медицинский университет*

*Моисеев Д. В., заведующий кафедрой стандартизации лекарственных средств*

*Тел.:(+37529)710-24-38*

*E-mail: ussr80@yandex.ru*

Наиболее выраженная антигипергликемическая активность наблюдалась у экстракта, полученного из цветков девясила с более высоким содержанием агликонов флавоноидов (сырье с влажностью 25% и хранившееся при комнатной температуре в течение трех лет). Все исследованные экстракты оказывали достоверное снижение уровня глюкозы у крыс по сравнению с контрольной группой.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Diabetes Federation (IDF) Atlath 7th Edition [Электронный ресурс]. — Режим доступа: <http://www.diabetesatlas.org> — дата доступа: 24.03.2016.
2. Дергачева Ж.М. Фармакогностический анализ девясила цветков *Inulae Helenii flores*: дис. ... канд. фарм. наук: 15.00.02 — Ж.М. Дергачева. — Витебск, 2011. — 169 с.
3. Государственная фармакопея Республики Беларусь : в 3 т. / под общ. ред. А.А. Шерякова. — Т. 3. — Молодечно «Победа», 2009. — 728 с.
4. Моисеев Д.В. Новый метод определения сроков годности лекарственного растительного сырья (листья *Rhaponticum Carthamoides*) на основе стресс-теста «ускоренное старение» / Д.В. Моисеев // Рецепт. — 2012. — №2. — С. 47-54.
5. Моисеев Д.В. Влияние условий хранения на параметры эффективности и качества цветков лабазника вязолистного / Д.В. Моисеев, Г.П. Яковлев // Фармация. — 2015. — №6. — С. 9-13.
6. Темердашев З.А. Оценка стабильности фенольных соединений и флавоноидов в лекарственных растений в процессе их хранения / З.А. Темердашев [и др.] // Химия растительного сырья. — 2011. — №4. — С. 193-198.
7. Khalid H. Accelerated Stability and Chemical Kinetics of Ethanol Extracts of Fruit of *Piper sarmentosum* Using High Performance Liquid Chromatography / H. Khalid [et al.] // Iranian Journal of Pharmaceutical Research. — 2011. — 10 (3). — P. 403-413.

*Vitebsk State Medicinal university*  
*Moiseev D. V., Head of Department of standardization of medicinal preparation*  
*Ph.:(+37529)710-24-38*  
*E-mail: ussr80@yandex.ru*

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ И ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ВИНПОЦЕТИНА ИЗ СИСТЕМЫ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Ю. А. Полковникова<sup>1</sup>, А. С. Леньшин<sup>1</sup>, П. В. Середин<sup>1</sup>, Д. А. Минаков<sup>2</sup>, Е. В. Третьякова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

<sup>2</sup> Военный учебно-научный центр ВВС «Военно-воздушная академия  
им. проф. Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»

<sup>3</sup> ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»

Поступила в редакцию 19.05.2016 г.

**Аннотация.** В результате исследований изучен процесс сорбции винпоцетина на пористый кремний, полученный двусторонним анодным электрохимическим травлением монокристаллического кремния. Установлено отсутствие влияния лекарственного вещества на состав поверхности пористого кремния. Проведенные сравнительные исследования степени высвобождения винпоцетина из полученных систем доставки и микрокапсул показали возможность использования наночастиц в качестве средства пролонгированной доставки и перспективность дальнейших фармакологических исследований.

**Ключевые слова:** винпоцетин, наночастицы, системы доставки, пористый кремний, фотолюминесценция, сорбция, высвобождение

**Abstract.** The process of sorption of vinpocetine onto porous silicon was investigated in the work. Using double-sided electrochemical etching of single-crystalline silicon the samples of porous silicon. It was found that the structure of porous silicon did not undergo the effect of the pharmaceutical substance. Comparative investigations made in order to study a degree of release of and vinpocetine from the obtained microcapsules and delivery systems demonstrated a possibility of the use of nanoparticles as a mean of durable drug delivery as well as the prospects of the further pharmacological investigations.

**Keywords:** vinpocetine, nanoparticles, delivery systems, porous silicon, photoluminescence, sorption, release

Успешные зарубежные и отечественные исследования, проведенные в последние десятилетия, позволили разработать многочисленные инновационные подходы к адресной доставке лекарственных средств в ЦНС [1]. На сегодняшнем этапе развития нейропсихофармакологии особенно перспективным представляется применение нанотехнологических подходов, позволяющих создавать многофункциональные высокоселективные наносистемы, способные доставлять транспортируемый агент сначала в церебральные микрососуды, а затем в интерстициальную жидкость и непосредственно к клеткам-мишеням в головном мозге [2].

Одним из новых перспективных направлений для создания носителей являются наночастицы

[3, 4]. Они представляют собой универсальную систему для доставки лекарственных веществ, высвобождение которых может происходить как с поверхности наночастицы, так и из всей массы в результате ее распада.

Ввиду своей биосовместимости и технологичности, перспективной основой для данной системы доставки являются наночастицы пористого кремния [5-8]. Исходя из достоинств пористого кремния, его использование в качестве системы доставки такого перспективного лекарственного вещества, как винпоцетин, позволит повысить эффективность лечения больных с различными видами заболеваний центральной нервной системы [9].

Цель работы – получение образцов пористого кремния, создание на его основе наночастиц с винпоцетином и сравнительные исследования полученных образцов.



## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментальных исследованиях использованы в качестве активной фармацевтической субстанции 2-этил-(Зальфа,1бальфа)-эбурнаменин-14-карбоксилат (винпоцетин) (рис.1) и вспомогательные вещества, разрешенные к медицинскому применению и отвечающие требованиям нормативной документации.

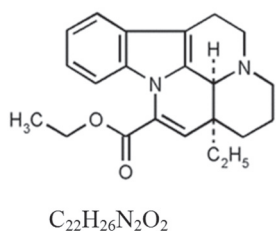


Рис. 1. Структурная формула винпоцетина

Такие характеристики нанопорошков кремния, как атомное строение, величина удельной поверхности и морфология, зависят от условий получения и последующей обработки порошков. Известно несколько способов получения нанопорошков кремния и оксида кремния, например, путем абляции кристаллических пластин кремния импульсным лазерным излучением, методом пиролиза газа моносила и др. В настоящей работе нами изучена электрохимическая методика получения порошков из пористого кремния.

Образцы пористого кремния были получены двусторонним анодным электрохимическим травлением полированных с обеих сторон пластин монокристаллического кремния в растворах плавиковой кислоты в режиме постоянного тока с последующей промывкой в дистиллированной воде и изопропиловом спирте и измельчением в спирте пористого слоя ультразвуком до порошкообразного состояния [10]. Для получения образцов использовались пластины n-типа с ориентацией (100) и удельным сопротивлением 0.3 Ом·см. Состав раствора и режимы электрохимического травления мезо и макропористого кремния подробно описаны в работе [11].

Определение удельной поверхности является одним из самых распространенных методов исследования пористых и порошковых материалов. Со значением удельной поверхности связаны такие характеристики порошков, как каталитическая активность, электростатические свойства, способность к сорбции, способность удерживать влагу и продолжительность хранения. Для оценки величины удельной поверхности использовали

явление физической адсорбции инертного газа на исследуемом образце. Данный способ исследования реализуется в приборах Сорби. Принцип работы приборов основан на сравнении объемов газа-адсорбата, поглощаемого исследуемым образцом, и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. Для измерения объема адсорбированного газа (в качестве газа-адсорбата используется азот) применяли метод тепловой десорбции. Измерение проводили при четырех различных относительных парциальных давлениях газа-адсорбата. Для расчетов удельной поверхности использована теория Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ) [12].

С целью изучения процесса сорбции винпоцетина на поверхности пластины пористого кремния погружали в 5% раствор лекарственного вещества. Пластины выдерживали в течение 60 минут. Особенности сорбции исследовали методом ИК-спектроскопии, которую проводили с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-фурье спектрометру VERTEX 70 (BRUKER). Спектры поглощения/пропускания регистрировали с разрешением  $0.01 \text{ см}^{-1}$  по волновому числу при времени регистрации фона/спектра 64 с в диапазоне  $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$  [13].

С целью проверки отсутствия влияния лекарственного вещества на поверхность пористого кремния для образцов были проведены исследования фотолуминесценции кремния и кремния с осажденным винпоцетином. Измерения спектров люминесценции проводили на автоматическом спектрально-люминесцентном комплексе с монохроматором МДР-4. Для возбуждения был использован лазер с длиной волны излучения 437 нм.

Высвобождение лекарственного вещества из наночастиц изучали методом диализа через полупроницаемую целлофановую мембрану (толщина 0,25 мм, размер пор 50 мкм) при температуре  $37 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ . В качестве сред высвобождения были выбраны: очищенная вода, 0.01 М раствор хлористоводородной кислоты и буферный раствор (рН=6,84). Объем среды растворения 100 мл. Пробы диализата (5 мл) отбирали через каждый час. Объем среды восполняли тем же растворителем. Для определения содержания винпоцетина использовали спектрофотометрический метод в УФ-области ( $314 \pm 2 \text{ нм}$ ). Концентрацию веществ в растворах находили по калибровочному графику.

Расчет количества лекарственного вещества (X, %), продиализировавшего за определенный промежуток времени с учетом невозвращенного вещества, проводили по формуле:

$$X_i(\Gamma) = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} + C_x$$

где  $X_{i(\Gamma)}$  - количество лекарственного вещества, %;  $C_1$  - содержание лекарственного вещества в пробе (5 мл диализата), %;  $V_1$  - объем диализата, мл (100 мл);  $V_2$  - объем диализата, отобранного для анализа, мл (5 мл);  $C_x$  - количество лекарственного вещества, содержащегося в ранее отобранных пробах диализата;  $i$  - номер пробы по порядку ее отбора.

Данные, полученные в ходе исследований, статистически обрабатывали с помощью пакета программ «Microsoft Excel» с использованием t-критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 в соответствии с требованиями ГФ XIII.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 представлены РЭМ-изображения сколов полученных образцов мезопористого и макропористого кремния. При приблизительно одинаковой толщине пористого слоя (~ 10-12 мкм), средний диаметр пор в полученном по описанной выше методике электрохимического травления в мезопористом кремнии составляет от 50 до 100 нм, а для макропористого кремния от 100-200 нм.

В процессе получения порошков пористый слой образцов механически удалялся с последующей обработкой ультразвуком. В таблице 1 приведены значения удельной поверхности порошков мезо- и макропористого кремния, рассчитанные по

методу БЭТ, и соответствующие размеры частиц в образце, рассчитанные исходя из приближения, что частицы одинаковы по размеру, сферической формы и не имеют пор.

Таблица 1

Удельная площадь поверхности и средний рассчитанный размер частиц пористого кремния

Показатели	Мезо пор-Si	Макро пор-Si
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г (БЭТ)	60 ± 5	36 ± 5
Размер частиц, нм (при $\rho \approx 2.6$ г/см <sup>3</sup> )	30	60

Исследования показали, что образцы мезопористого кремния имеют диаметр пор менее 100 нм, удельную поверхность 60 м<sup>2</sup>/г, макропористого кремния - поры в диапазоне 100–200 нм и удельную поверхность 36 м<sup>2</sup>/г. Таким образом, для дальнейших исследований были выбраны образцы мезопористого кремния, т.к. благодаря большей удельной поверхности может быть обеспечена более высокая адсорбционная способность. Кроме того, мезопористый кремний обладает достаточно высокой степенью пористости, что позволяет адсорбировать сравнительно большее количество лекарственного препарата, не только поверхностью, но и «объемом» частицы.

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения винпоцетина (рис. 3) подтвердил присутствие винпоцетина на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200–1750 см<sup>-1</sup>, в том числе соответствующих винпоцетину пиков поглощения в области при 1720, 1607, 1680 см<sup>-1</sup>.

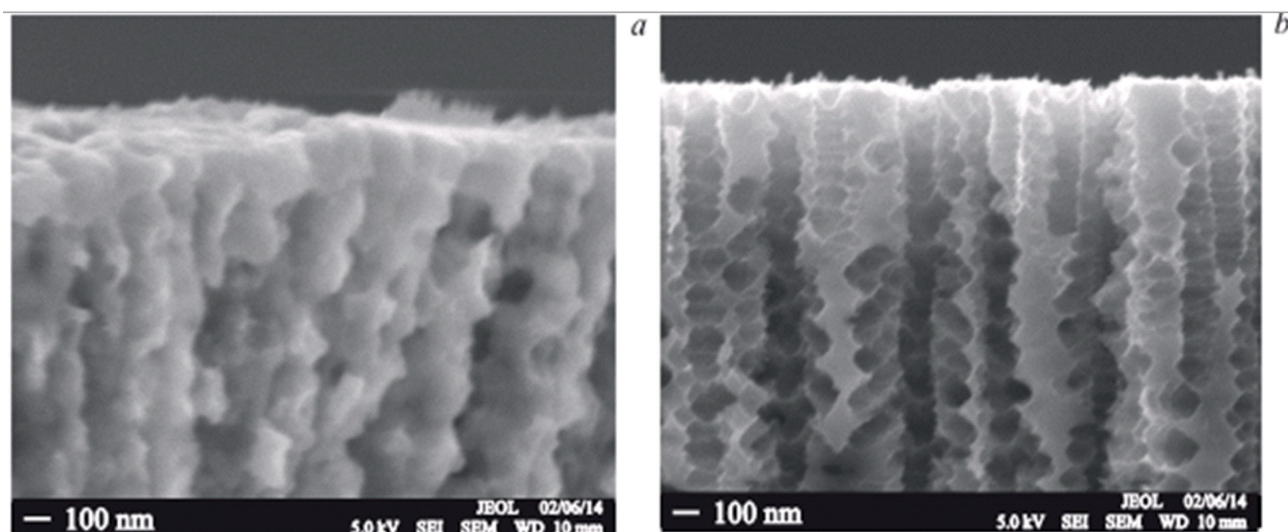


Рис.2. РЭМ-изображения скола образцов мезо- (а) и макропористого кремния (б).

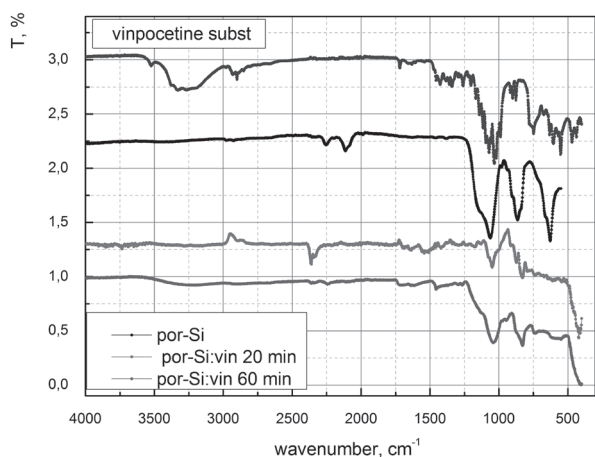


Рис. 3. ИК-спектры пропускания пористого кремния с осажденным винпоцетином в зависимости от времени осаждения

Спектры люминесценции пористого кремния и кремния с осажденным винпоцетином представлены на рисунке 4.

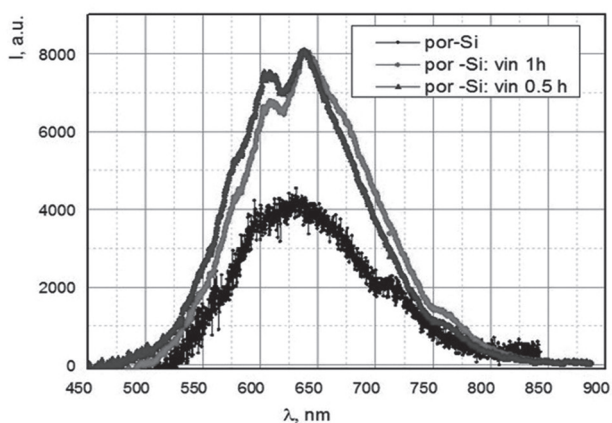


Рис. 4. Спектр люминесценции пористого кремния и пористого кремния с осажденным винпоцетином

Пик полос люминесценции как самого пористого кремния, так и пористого кремния с осажденным винпоцетином находится в одной и той же

области (600-700 нм). Таким образом, выявлено, что осаждение лекарственного вещества не снижает интенсивность и не меняет форму полосы фотолюминесценции пористого кремния, что подтверждает отсутствие значительного химического взаимодействия между лекарственными веществами и пористым кремнием.

Концентрация винпоцетина в диализной среде возрастает постепенно. Отмечено более полное высвобождение в диализную среду, представляющую собой 0.1 М раствор кислоты хлористоводородной (рис. 5). К 6 часам эксперимента концентрация винпоцетина в среде кислоты хлористоводородной составляет 60%. При этом более медленное высвобождение происходит из наночастиц в среду буферного раствора (рН=6,84) и составляет 22.4 % за 6 часов.

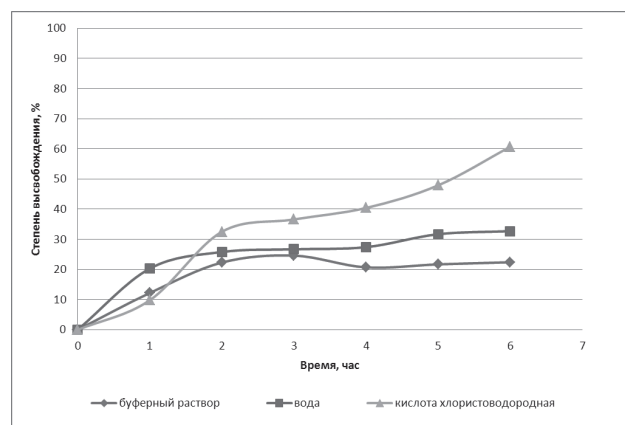


Рис. 5. Динамика высвобождения винпоцетина из наночастиц в различные среды

В таблице 2 представлена сравнительная характеристика степени высвобождения винпоцетина из наночастиц и микрокапсул, полученных ранее методом диспергирования в системе жидкость-жидкость с оболочками различной природы [14, 15].

Представленные в таблице данные подтверждают пролонгированное высвобождение винпоцетина из систем доставки: наночастиц и микрокапсул.

Таблица 2.

Сравнительная характеристика степени высвобождения винпоцетина из различных систем доставки

Форма	Высвобождение	Время
Микрокапсулы (оболочка этилцеллюлоза)	32% и 70%	1 час в среде HCl и 6 часов соотв.
Микрокапсулы (оболочка желатин)	60% и 94%	1 и 6 часов соотв. в среде HCl
Микрокапсулы (оболочка альгинат натрия)	90%	2 часа в среде HCl
Наночастицы пористого кремния	9.8% и 60.7%	1 и 6 часов соотв. в среде HCl

## ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали возможность сорбции на мезопористый кремний винпоцетина с использованием простых и недорогих технологических подходов. Установлено, что механизм сорбции данного лекарственного вещества на поверхность пористого кремния имеет преимущественно физический характер. Полученные системы доставки обладают *in vitro* пролонгированным действием, сравнимым со степенью высвобождения винпоцетина из микрокапсулированных форм. Таким образом, показана возможность использования наночастиц пористого кремния в качестве средства пролонгированной доставки винпоцетина и перспективность дальнейших фармакологических исследований.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки России в рамках государственного задания вузам в сфере научной деятельности на 2014–2016 гг. (проект № 740) и грантов президента РФ МК-3317.2015.7, МК-4865.2016.2.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чехонин В.П. Медицинские наночастицы и наноконтейнеры в диагностике и векторной терапии заболеваний ЦНС / В.П. Чехонин, В.П. Баклашев, Д.А. Кузнецов // Вестник РГМУ. — 2010. — № 4. — С. 10–15.
2. Бирам Д.А. Фармацевтическая нанотехнология как ключевой фактор экономического развития / Д.А. Бирам, Д.К. Смагулова, Б. Кенич // Разработка и регистрация лекарственных средств. — 2015. — № 3(12). — С. 98–101.
3. Нанотехнологии в медицине и фармацевтике / А.И. Марахова [и др.] // Разработка и регистрация лекарственных средств. — 2015. — № 1 (10). — С. 72–78.
4. Duncan R. Polymer-drug conjugates: towards a novel approach for the treatment of endocrine-related cancer / R. Duncan // Nat. Rev. Cancer. — 2006. — Vol. 6. — P.688–701.
5. Diffusion and Molecular Exchange in Hollow Core–Shell Silica Nanoparticles / A. Pochert [et al.] // Langmuir. — 2015. — Vol. 31. — P.10285–10295.
6. Kumar D. Sathis. Porous silicon - a novel biomaterial for drug delivery / Kumar D. Sathis, Banji David, Madhavi Bindu // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. — 2009. — Vol. 1. — P. 8–16.
7. Пористый кремний и его применение в биологии и медицине / Ксенофонтва О.И.[и др.] // Журнал технической физики. — 2014. — Т. 84, вып. 1. — С. 67–78.
8. Canham L. Handbook of Porous Silicon. Springer. — 2014. — 1017 p.
9. Современные подходы к диагностике, профилактике и терапии когнитивных нарушений при дисциркуляторной энцефалопатии / В.Ю. Лобзин [и др.] // Неврология, нейропсихиатрия, психосоматика. — 2014. — № 2. — С. 51–56.
10. Состав и реакционная способность нанопорошков пористого кремния / А.С. Леньшин [и др.] // Неорганические материалы. — 2012. — Т. 48, № 10. — С. 1091–1096.
11. Preparation and degradation of the optical properties of nano-, meso-, and macroporous silicon / A.S. Lenshin [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing, February 2015, Vol. 30. — P. 25–30.
12. Леньшин А.С. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции / А.С. Леньшин, Е.В. Мараева // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». — 2011. — № 6. — С. 9–16.
13. Полковникова Ю.А. Изучение процесса осаждения винпоцетина на поверхность пористого кремния с целью создания систем точечной доставки / Ю.А. Полковникова, А.С. Леньшин, П.В. Середин // 18-я молодежная научная школа по твердотельной электронике «Микро- и нанотехника нового поколения» Сборник трудов СПбГЭТУ «ЛЭТИ», Санкт-Петербург. 2015. — С. 56–57.
14. Полковникова Ю.А. Исследования по разработке капсулированной лекарственной формы винпоцетина / Ю.А. Полковникова // Биофармацевтический журнал. — 2015. — Т. 7, № 4. — С. 31–36.
15. Полковникова Ю.А. Разработка пролонгированной пероральной лекарственной формы для композиции винпоцетина с ретинола ацетатом / Ю.А. Полковникова, К.О. Ганзюк // Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Поиск новых физиологически активных веществ. Материалы 4-й Всероссийской с международным участием научно-методической конференции "Фармобразование-2010". — 2010. — С. 303–305.

Воронежский государственный университет  
Полковникова Ю. А., к. фармацевт. н., ассистент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии  
Тел.: 8-908-139-75-82  
E-mail: juli-polk@mail.ru

Voronezh State University  
Polkovnikova Y. A., PhD. (Pharmacy), Assistant Professor, dept. of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology  
Ph.: 8-908-139-75-82  
E-mail: juli-polk@mail.ru

Леньшин А. С., к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры физики твердого тела и наноструктур  
Тел.: 8 (4732)208-363  
E-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Lenshin A. S., Ph.D. (physics and mathematics), Chief Researcher, dept. of Solid State Physics and Nanostructures  
Ph.: 8 (4732)208-363  
E-mail: lenshinas@phys.vsu.ru

Середин П. В. д. ф.-м.н., доцент кафедры физики твердого тела и наноструктур  
Тел. 8(473)2208363  
E-mail: paul@phys.vsu.ru

Seredin P. V., Ph.D. (physics and mathematics), D.Sci., Associate Professor, dept. of Solid State Physics and Nanostructures  
Ph.: 8(473)2208363  
E-mail: paul@phys.vsu.ru

Военный учебно-научный центр военно-воздушных сил «военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»  
Минаков Д. А., к. ф.-м. н., Доцент кафедры физики и химии  
Тел. 8(473)2208363  
E-mail: minakovda@mail.ru

Military Training and Research Center of the Air Force "N. Zhukovsky and Y. Gagarin Air Force Academy"  
Minakov D. A., Ph.D. (physics and mathematics), Associate Professor, dept. of Physics and Chemistry  
Ph.: 8 (473)2208-363  
E-mail: minakovda@mail.ru

Медицинский институт Российского университета дружбы народов  
Третьякова Е. В., к. фармацевт. н., доцент кафедры Эстетической медицины Факультета повышения квалификации медицинских работников  
Ph. +7-926-391-48-19  
E-mail: tretiackowa.yekaterina@yandex.ru

Medical School of the Russian Peoples' Friendship University  
Tretyakova E. V., PhD. (Pharmacy), Associate Professor, dept. of Aesthetic medicine, faculty of advanced training of medical workers  
Ph. +7-926-391-48-19  
E-mail: tretiackowa.yekaterina@yandex.ru

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО РАЗРАБОТКЕ ПРОЕКТОВ ФАРМАКОПЕЙНЫХ СТАТЕЙ НА ПЛОДЫ И МАСЛО ОБЛЕПИХИ КРУШИНОВИДНОЙ

Тринеева О. В., Сливкин А. И., Самылина И. А.

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 18.02.2016 г

**Аннотация.** На кафедре фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного университета разработаны проекты ФС на плоды облепихи крушиновидной различных способов консервации в соответствии с современными требованиями к лекарственному растительному сырью, изложенными в различных ОФС ГФ XIII издания. Проект ФС на масло плодов облепихи крушиновидной подготовлен в соответствии с требованиями ОФС ГФ XIII издания «Масла жирные растительные».

**Ключевые слова:** плоды облепихи крушиновидной, облепиховое масло, фармакопейные статьи.

**Abstract.** At the department of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology, Voronezh State University drafted pharmacopoeia articles on the fruits of sea buckthorn different ways of conservation in accordance with modern requirements for medicinal plant raw materials set out in various general pharmacopoeia articles XIII edition of the Global Fund. Draft articles on pharmacopoeia oil fruits of sea buckthorn prepared in accordance with the requirements of the general pharmacopoeial article State Pharmacopoeia of Russian Federation XIII edition of «Vegetable oils».

**Keywords:** sea buckthorn fruit, sea buckthorn oil, pharmacopoeia articles.

Свежие плоды облепихи используются в фармацевтической промышленности в качестве источника получения жирного масла и создания лекарственных препаратов на основе его и шрота плодов. В Государственных фармакопеях (ГФ) с X по XII изд. фармакопейные статьи (ФС) на плоды (свежие или высушенные) и масло облепихи крушиновидной не включены, а также пока отсутствуют проекты ФС на данные объекты для ГФ России XIII изд.

В 1955 г. был разработан и внедрен в производство на Бийском витаминном заводе, как наиболее рациональный, диффузионный способ извлечения масла из высушенных плодов облепихи с помощью другого масла — рафинированного подсолнечного или кунжутного. В основу способа было положено свойство взаимного растворения растительных масел в любых количественных со-

отношениях. Для обогащения продукта диффузии облепиховым маслом использован принцип противотока, который в производственных условиях был осуществлен применением многочисленной батареи диффузоров [1].

На кафедре фармацевтической химии и фармацевтической технологии Воронежского государственного университета разработаны проекты ФС на плоды облепихи крушиновидной различных способов консервации в соответствии с современными требованиями к лекарственному растительному сырью (ЛРС), изложенными в различных ОФС ГФ XIII издания [2]. Проект ФС на масло плодов облепихи крушиновидной подготовлен в соответствии с требованиями ОФС ГФ XIII издания «Масла жирные растительные».

Цель работы – обобщение результатов, полученных в ходе исследования плодов облепихи крушиновидной свежих и высушенных, а также облепихового масла, для включения их в проекты ФС.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Проект ФС

Облепихи крушиновидной плоды

(*Hippophaes rhamnoides fructus*)

**Описание.** Зрелые, высушенные плоды многолетнего культивируемого или дикорастущего кустарника или небольшого дерева облепихи крушиновидной – *Hippophae rhamnoides L.*, сем. лоховых – *Eleagnaceae*.

**Внешние признаки. Цельное сырье.** Плоды длиной 5 – 10 мм, диаметром 5 – 8 мм, продолговатые, сильно сморщенные, в размоченном виде овальные, с одной косточкой, с плодоножкой или без. Мякоть плода образована из цветоложа. Косточка в очертании вытянутая обратнойцевидная, темно-коричневая, поверхность гладкая блестящая, с четко заметной продольной линией, до 6 мм длиной. Плоды буро-коричневого цвета. Запах сильный, специфический. Вкус водного извлечения кислый.

**Микроскопические признаки. Цельное сырье** (рис. 1). Клетки эпидермиса гипантия многоугольные с прямыми, местами четковидно утолщенными стенками длиной от 20 до 58 мкм, шириной от 3 до 46 мкм. На поверхности эпидермиса встречаются щитковидные волоски различных размеров с диаметром от 215.6 до 566 мкм, а также ножки в виде розетки длинных тонкостенных узких клеток (6 – 10 клеток), расположенных около центральной округлой клетки, являющихся местом прикрепления щитковидного волоска, диаметром от 28 до 92 мкм. На верхушке плода присутствуют звездчатые волоски, которые состоят из 5 и более длинных узких клеток, сросшихся основаниями длиной 8 - 15 мкм, шириной 0.8 – 1.2 мкм). Экзокарпий плодов состоит из 1-2 рядов колленхимы, расположенной непосредственно под эпидермисом. Мякоть плода состоит из паренхимных клеток разнообразных по форме и размерам, часто почти полностью расплывшихся, оставляющих полужидкую массу с включенными в нее расплывшимися и частично целыми клетками. В паренхиме мякоти обнаруживаются секреторные ходы и проводящие пучки спирального типа, обильно содержащими масло. Каменистые клетки неправильной формы длиной 8 - 12 мкм, шириной 2 - 5 мкм. Паренхима мякоти отграничивается от косточки тонким плотным мешочком, являющимся стенкой собственно плода, которая заканчивается в верхней части столбиком. Стенка собственно плода состоит из 3 слоев. Наружный слой состоит из вытянутых клеток с

четковидно утолщенными стенками, ориентированных поперечно длиной 42-208 мкм, шириной 4-50 мкм. Очень редко на поверхности наружного слоя встречаются щитковидные волоски (такие же, как на эпидермисе гипантия). Промежуточный слой состоит из тонкостенных изодиаметрических клеток неправильной формы. Внутренний слой склеренхимный, представленный рыхло расположенными пористыми, в основном, продольно вытянутыми, реже разнонаправленными клетками с сильно-утолщенными стенками. Внутренний слой содержит проводящие пучки, включающие спиральные трахеиды. Эпидермис кожуры семени состоит из характерных палисадных клеток с неравномерно утолщенной оболочкой. В нижней четверти клетки наблюдается хорошо выраженная полость. За палисадными клетками следует слой мелкоклеточной спавшейся паренхимы. Под ней расположено несколько рядов крупных клеток, за которыми следуют спавшиеся клетки - остаток перисперма. Далее расположены ряд клеток алейронового слоя и мелкоклеточный зародыш с хорошо различимой палисадной тканью в семядолях, пронизанной рядом проводящих пучков. Клетки зародыша богаты маслом и содержат алейроновые зерна [3].

**Определение основных групп БАВ. Спектрофотометрия.** Спектр поглощения извлечения в диапазоне длин волн 400-500 нм, приготовленного для количественного определения (раствор Б), должен иметь максимум при  $448 \pm 2$  нм. В качестве раствора сравнения используют спирт 95 %.

#### Качественные реакции.

1. К 5 мл раствора А (см. раздел «Количественное определение. Сумма каротиноидов») прибавляют 0.5 мл конц. азотной кислоты, раствор кипятят на водяной бане, в течение 1 мин. Появляется коричнево-красное окрашивание (токоферолы).

2. К 5 мл раствора А (см. раздел «Количественное определение. Сумма каротиноидов») прибавляют 1-2 капли конц. серной кислоты, должно появляться темно-синее окрашивание (каротиноиды).

**Количественное определение. Цельное сырье.** Сумма каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин не менее 40 мг%; экстрактивных веществ извлекаемых 95% спиртом этиловым не менее 20 %; содержание жирного масла не менее 6 %.

Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 1 мм. Около 2 г (точная навеска)

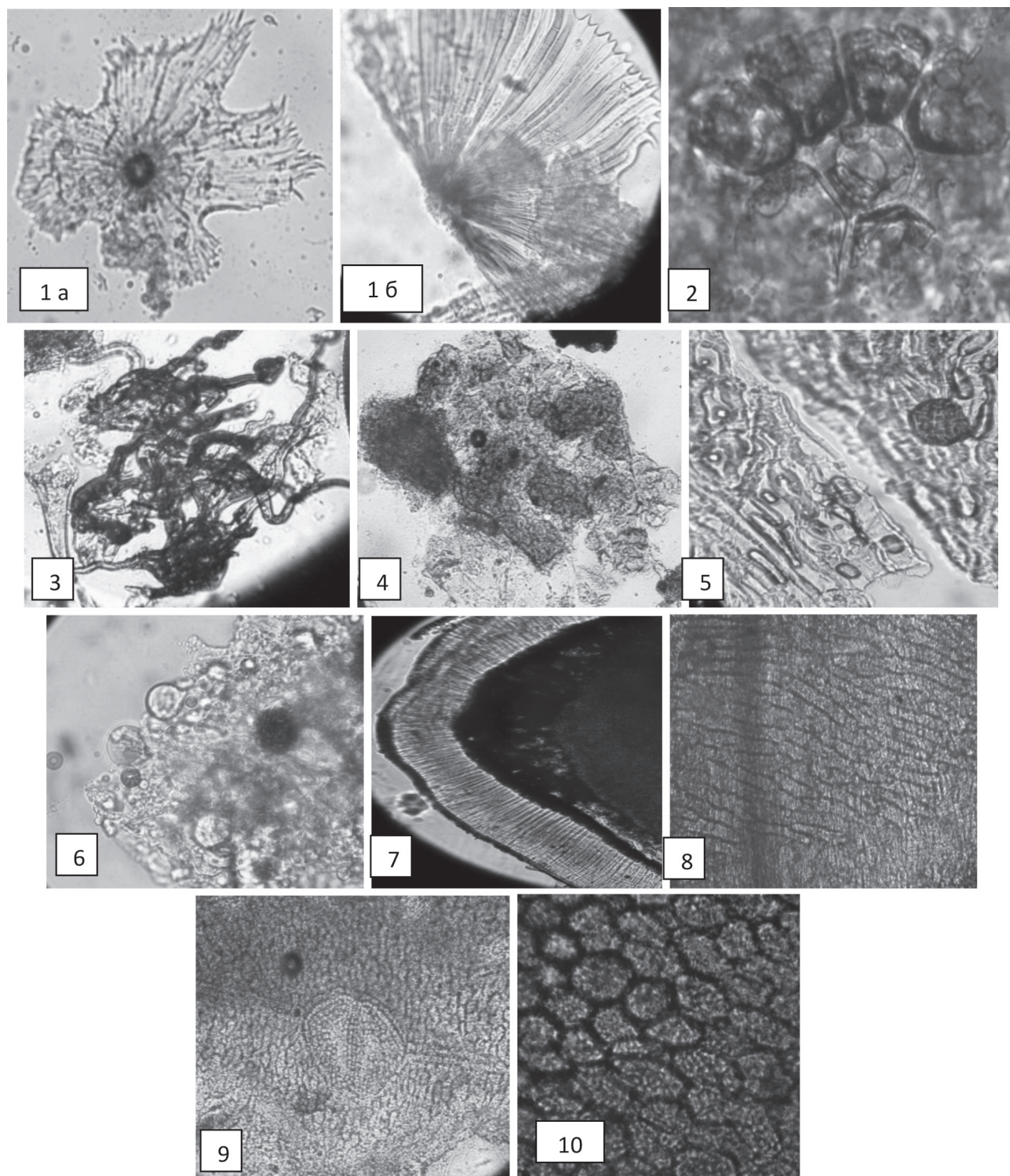


Рис. 1. Облепихи крушиновидной плоды: 1 – Эпидермис гипантия. Щитковидные волоски: а - (100×); б – (400×); 2 - Эпидермис гипантия. Место прикрепления щитковидного волоска с оставшейся ножкой (100×); 3 – Верхушка плода. Звездчатые волоски (100×); 4 – Паренхима мякоти (100×); 5 - Внутренний слой плода из рыхло расположенных клеток (100×); 6 - Капли жирного масла (100×); 7 - Поперечный срез кожуры семени (100×); 8 - Эпидермис плода (100×); 9 - Зародыш семени (100×); 10 – Срез кожуры семени с поверхности (400×)



измельченного сырья помещают в колбу со шлифом вместимостью 250 мл, прибавляют 100 мл 95% этилового спирта [4] и взвешивают с погрешностью  $\pm 0.01$  г. Колбу присоединяют к обратному холодильнику, нагревают на кипящей водяной бане в течение 60 мин, периодически встряхивая для смывания частиц сырья со стенок. Затем колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры, взвешивают и при необходимости доводят до первоначальной массы 95% этиловым спиртом. Извлечение фильтруют через бумажный складчатый фильтр, смоченный тем же спиртом, отбрасывая первые 10 мл фильтрата (раствор А). 5 мл раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводят до метки 95% этиловым спиртом. Оптическую плотность полученного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны  $448 \pm 2$  нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Раствором сравнения являлся 95% этанол. Содержание суммы каротиноидов в мг% (X) в пересчете на  $\beta$ -каротин и абсолютно сухое сырье вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 25 \cdot 1000}{m \cdot 2500 \cdot 5 \cdot (100 - W) \cdot 100} = \frac{A \cdot 100 \cdot 1000}{m \cdot 5 \cdot (100 - W)}$$

где  $A$  – оптическая плотность исследуемого раствора;  $a$  – навеска сырья, г; – удельный показатель поглощения  $\beta$ -каротина при длине волны 450 нм в спирте этиловом 95%, равный 2500;  $W$  – влажность сырья, %.

**Экстрактивные вещества.** В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» (метод 1 из навески 1.00 г сырья, измельченного до размера частиц менее 1 мм, экстрагент спирт 95 %) [5].

**Содержание жирного масла.** Аналитическую пробу сырья измельчают до размера частиц, проходящих сквозь сито с отверстиями размером 1 мм. Около 10.0 г (точная навеска) измельченного сырья помещают в патрон из фильтровальной бумаги в аппарат Сокслетта вместимостью 150 мл, прибавляют 210 мл *n*-гексана и проводят экстракцию в течение 4 часов, проводя не менее 6 циклов экстракции. Полученное извлечение переносят в мерный цилиндр и доводят гексаном до метки 200 мл. Аликвоту объемом 25 мл помещают в предварительно взвешенную и доведенную до постоянной массы фарфоровую чашку и выпаривают на кипящей водяной бане до сухого остатка. Сухой остаток высушивают в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы.

Массовую долю жирного масла в пересчете на абсолютно сухое сырье в процентах (X) вычисляют по формуле:

$$X, \% = \frac{(m - m_1) \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 25 \cdot (100 - W)}$$

где  $m$  – масса фарфоровой чашки с сухим остатком, доведенная до постоянного значения, г;  $m_1$  – масса фарфоровой чашки, доведенная до постоянного значения, г;  $a$  – навеска сырья, г;  $W$  – влажность сырья, %.

**Упаковка, маркировка и транспортирование.** В соответствии с требованиями ОФС «Упаковка, маркировка и транспортирование лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов».

**Хранение.** В соответствии с требованиями ОФС «Хранение лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов».

**Срок годности.** 2 года [6,7].

Проект ФС

Облепихи крушиновидной свежие плоды  
(*Hipporphaes rhamnoides recens fructus*)

**Описание.** Собранные свежие или замороженные зрелые плоды многолетнего культивируемого или дикорастущего кустарника или небольшого дерева облепихи крушиновидной – *Hipporphae rhamnoides L.*, сем. лоховых – *Eleagnaceae*.

**Внешние признаки.** *Цельное сырье.* Плоды — костянки, сочные, с одной косточкой, от шарообразной до удлинненно-эллипсоидной формы, с плодоножкой или без нее. Длина плодов от 6 мм до 12 мм, диаметр от 6 до 10 мм. Мякоть плода образована цветоложем. Косточка в очертании вытянутая обратнойцевидная, темно-коричневая, поверхность гладкая блестящая, с четко заметной продольной линией, до 6 мм длиной. Цвет от желтого до темно-оранжевого или оранжево-красного. Запах слабый, специфический, напоминающий запах ананаса. Вкус плодов кислый, горчит.

**Микроскопические признаки.** Проект ФС «Облепихи крушиновидной плоды» (рис. 1).

**Определение основных групп БАВ.** Проект ФС «Облепихи крушиновидной плоды».

**Количественное определение.** *Цельное сырье.* Сумма каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин не менее 40 мг%; экстрактивных веществ извлекаемых 95% спиртом этиловым не менее 20 %; содержание жирного масла не менее 6 %.

Около 1.0 г (точная навеска) сырья помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл с

притертой пробкой, плоды разминают стеклянной палочкой до кашицеобразного состояния и прибавляют 100 мл спирта 95 % [4]. Экстракцию проводят при нагревании на водяной бане в течение 90 мин. Полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр, смоченный спиртом 95%, во флакон темного стекла, отбрасывая первые порции фильтрата. Оптическую плотность полученного раствора измеряют на спектрофотометре при длине волны  $448 \pm 2$  нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используют спирт 95 %. Содержание суммы каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин в абсолютно сухом сырье в мг% ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 100 \cdot 1000}{m \cdot 2500 \cdot (100 - W) \cdot 100} = \frac{A \cdot 100 \cdot 100 \cdot 1000}{m \cdot 2500 \cdot (100 - W)}$$

где  $A$  – оптическая плотность исследуемого раствора;  $a$  – навеска сырья, г; – удельный показатель поглощения  $\beta$ -каротина при длине волны 450 нм в спирте этиловом 95%, равный 2500;  $W$  – влажность сырья, %.

**Экстрактивные вещества.** В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» (метод 1 из навески 1.00 г размятого до кашицеобразного состояния сырья, экстрагент спирт 95 %) [5].

**Содержание жирного масла.** Около 20.0 г (точная навеска) сырья помещают в патрон из хлопчатобумажной ткани в аппарат Сокслетта вместимостью 150 мл. Сырье разминают стеклянной палочкой до кашицеобразного состояния и прибавляют 150 мл *n*-гексана. Экстракцию осуществляют в течение 4 часов, проводя не менее 6 циклов. Извлечение помещают в делительную воронку и отделяют сок от *n*-гексана после полного разделения слоев жидкости. Аликвоту объемом 25 мл помещают в предварительно взвешенную и доведенную до постоянной массы фарфоровую чашку и выпаривают на кипящей водяной бане до сухого остатка. Сухой остаток высушивают в сушильном шкафу при температуре  $103 \pm 2$  °С до постоянной массы. Массовую долю жирного масла в пересчете на абсолютно сухое сырье в процентах ( $X$ ) вычисляют по формуле:

$$X, \% = \frac{(m - m_1) \cdot 200 \cdot 100 \cdot 100}{a \cdot 25 \cdot (100 - W)}$$

где  $m$  – масса фарфоровой чашки с сухим остатком, доведенная до постоянного значения, г;  $m_1$  – масса фарфоровой чашки, доведенная до постоянного значения, г;  $a$  – навеска сырья, г;  $W$  –

влажность сырья, %.

**Упаковка, маркировка и транспортирование.** В соответствии с требованиями ОФС «Упаковка, маркировка и транспортирование лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов». Свежие плоды загружают в деревянные бочки массой нетто 150 кг.

**Хранение.** На приемных пунктах плоды хранят в прохладном месте не более 2 сут со дня сбора. Замороженное сырье — при температуре не выше  $-18$ °С.

**Срок годности.** 9 месяцев [6,7].

Разделы ФС «Посторонние примеси» обобщены в таблице 1.

Проект ФС на масло плодов облепихи крушиновидной подготовлен в соответствии с требованиями ОФС ГФ XIII издания [2].

Проект ФС

*Облепиховое масло*  
(*Oleum Hippophaes rhamnoides*)

Жирное масло, полученное из плодов облепихи крушиновидной - *Hippophaes rhamnoides* L, сем. лоховых – *Eleagnaceae*, методом реперколяции с применением в качестве экстрагента рафинированного подсолнечного масла.

**Описание.** Маслянистая малоподвижная жидкость оранжево-красного цвета с характерным приятным вкусом, без горечи, и специфическим запахом. На воздухе не высыхает. Допускается незначительный осадок, растворяющийся при нагревании до 40 °С.

**Растворимость.** Легко растворимо в хлороформе, хлористом метиле, петролейном эфире, *n*-гексане, в уксусной кислоте ледяной. Мало растворимо в 95% спирте, практически нерастворимо в воде (в соответствии с ОФС «Растворимость»).

**Подлинность. Качественные реакции.**

1. К 0.5 мл масла добавляют 0.5 мл конц. азотной кислоты. В течении 1 минуты на границе раздела фаз масло – кислота появляется широкое кольцо коричнево-красного цвета (токоферолы).

2. К 0.5 мл масла прибавляют 1-2 капли конц. серной кислоты. Появляется темно-синее окрашивание (каротиноиды).

3. К 1-2 мл масла добавляют несколько кристалликов резорцина и 3-4 капли конц. серной кислоты. Появляется темно-синее окрашивание (филлохинон).

**Спектрофотометрия.** Спектр поглощения раствора масла, приготовленного для количественного определения, в диапазоне длин волн

## «Посторонние примеси»

№ п/п	Числовые показатели качества	Норма		НД
		свежие плоды	высушенные плоды	
1	Влажность, %	Не более 90	Не более 14	ОФС.1.5.3.0007.15 ГФ XIII
2	Др. части облепихи	Не более 1,0%		ОФС.1.5.3.0004.15 ГФ XIII
3	Плоды, поврежденные вредителями	Не более 2,0%		ОФС.1.5.3.0002.15 ГФ XIII
4	Недозревших плодов	Не более 1,0%	-	ОФС.1.5.3.0004.15 ГФ XIII
5	Мягких плодов	Не более 35,0%	-	
6	Органические примеси	Не более 1,0%		
7	Минеральные примеси	Не более 0,5%		
8	Общая зола, %	Не более 4,0%		ОФС.1.2.2.2.0013.15 ГФ XIII
9	Зола, нерастворимая в HCl	Не более 1,0%		ОФС.1.5.3.0005.15 ГФ XIII
10	Радионуклиды	+		ОФС.1.5.3.0001.15 ГФ XIII
11	Остаточные органические пестициды	+		ОФС.1.5.3.0011.15 ГФ XIII
12	Тяжелые металлы и мышьяк	+		ОФС.1.5.3.0009.15 ГФ XIII
13	Микробиологическая чистота	Категория 4а		ОФС.1.2.4.0002.15 ГФ XIII
14	Микотоксины	Охратоксин А и афлатоксин В <sub>1</sub> не более 0,005 мг/кг		ГОСТ 31653-2012

400-500 нм, должен иметь максимумы поглощения при  $450 \pm 2$  нм и  $471 \pm 2$  нм. В качестве раствора сравнения используют спирт 95 %.

**Газо-жидкостная хроматография.** 0.04 мл исследуемого масла помещают в колбу вместимостью 50 мл, прибавляют 1 мл спирта метилового, 3 капли ацетила хлорида и нагревают с обратным холодильником на кипящей водяной бане в течение 1 ч. Избыток спирта метилового отгоняют. В реакционную смесь прибавляют 0.8 мл гексана и перемешивают. Определение состава жирных кислот проводят методом газожидкостной хроматографии (в соответствии с ОФС «Газовая хроматография»). В испаритель газового хроматографа с пламенно - ионизационным детектором микрошприцем вводят 1 мкл испытуемого раствора и хроматографируют при следующих условиях:

- колонка стеклянная размером 2400 x 3 мм, заполненная сорбентом - 15 % полидиэтиленгликольсукцината на хроматоне N-AW-DMCS зернением 0,16 мм-0.20 мм, или 0.20 мм-0.25 мм, или 0.250 мм-0.315 мм, или другим аналогичным;

- температура термостата колонок, испарителя и детектора 190 °С, 250 °С и 200 °С соответственно;

- скорость газа-носителя – гелия, водорода и воздуха 60 мл/мин, 60 мл/мин и 600 мл/мин соответственно.

Допускается использование других аналогичных сорбентов. На хроматограмме раствора препарата наблюдается семь пиков, характерных для облепихового масла, со следующей последовательностью выхода: 1 - эфир метиловый миристиновой кислоты, 2 - эфир метиловый пальмитиновой кислоты, 3 - эфир метиловый пальмитолеиновой кислоты, 4 - эфир метиловый стеариновой кислоты, 5 - эфир метиловый олеиновой кислоты, 6 - эфир метиловый линолевой кислоты, 7 - эфир метиловый линоленовой кислоты. Транс-изомеры жирных кислот в составе облепихового масла должны отсутствовать.

**Плотность.** От 0.915 до 0.922 г/см<sup>3</sup> (в соответствии с требованиями ОФС «Плотность»).

**Показатель преломления.** От 1.468 до 1.476 (в соответствии с требованиями ОФС «Рефрактометрия»).

**Кислотное число.** Кислотное число не должно превышать 7.5 (в соответствии с требованиями ОФС «Кислотное число»).

**Перекисное число.** Перекисное число не должно превышать 10.0 (в соответствии с требованиями ОФС «Перекисное число»).

**Неомыляемые вещества.** Не менее 1.50 % (в соответствии с требованиями ОФС «Масла жирные растительные»).

**Посторонние примеси. Летучие вещества.** Содержание летучих веществ в жирном масле не должно превышать 0.15 % (в соответствии с требованиями ОФС «Масла жирные растительные»).

**Тяжелые металлы.** В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах».

**Радионуклиды.** В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания радионуклидов в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах».

**Остаточные количества пестицидов.** В соответствии с требованиями ОФС «Определение содержания остаточных пестицидов в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах».

**Микотоксины.** В соответствии с требованиями СанПин 2.3.21078-01 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов».

**Остаточные органические растворители.** Должны отсутствовать в масле. Определяют в соответствии с требованиями ОФС «Остаточные органические растворители».

**Парафин, воск, смоляные и минеральные масла.** Должны отсутствовать в масле. Определяют в соответствии с требованиями ОФС «Масла жирные растительные».

**Вода, белки.** Должны отсутствовать в масле. Определение проводят в соответствии с требованиями ОФС «Масла жирные растительные».

**Микробиологическая чистота.** Определение проводят в соответствии с требованиями ОФС «Микробиологическая чистота» (категория 3А). В 1 г испытуемого масла допускается наличие не более 1000 бактерий и 100 дрожжевых и плесневых грибов (суммарно). Не допускается наличие бактерий *Escherichia coli*.

**Извлекаемый объем.** Испытание проводят в соответствии с требованиями ОФС «Извлекаемый объем» для лекарственных форм для приема внутрь.

**Количественное определение.** Сумма каротиноидов в пересчете на  $\beta$ -каротин не менее 180 мг%.

Около 0.05 г (точная навеска) препарата количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и растворяют при тщательном перемешивании в 95% спирте, предварительно подогретом до 35-45°C. После охлаждения содержимого колбы до 20°C объ-

ем раствора в колбе доводят 95% спиртом до метки, тщательно перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора на спектрофотометре при длине волны 450 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. В качестве раствора сравнения используется тот же растворитель. Содержание суммы каротиноидов в препарате в пересчете на  $\beta$ -каротин в мг% (X), вычисляют по формуле:

$$X = \frac{A \cdot 50 \cdot 1000}{a \cdot 2500}$$

где А - оптическая плотность испытуемого раствора; а - навеска масла в граммах; 2500 -  $E_{1\text{см}}^{1\%}$  - экстинкция или удельный показатель поглощения  $\beta$ -каротина в спирте при длине волны 450 нм.

**Упаковка.** В соответствии с требованиями ОФС «Лекарственные формы». Облепиховое масло упаковывают в стеклянную, хорошо укупоренную тару темного стекла вместимостью 30, 50 и 100 мл, заполненную доверху.

**Маркировка.** В соответствии с требованиями ОФС «Лекарственные формы».

**Хранение.** В соответствии с требованиями ОФС «Хранение лекарственных средств». В прохладном, защищенном от света месте.

**Срок годности.** Для расфасованного облепихового масла без вскрытия упаковки срок годности составляет 18 месяцев. После первого вскрытия потребителем упаковки срок годности облепихового масла не превышает 6 месяцев.

**Фармакологическая группа.** Средство, стимулирующее регенерацию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в работе проекты ФС с пояснительными записками представлены на рассмотрение в центр Фармакопеи и международного сотрудничества ФГБУ НЦЭСМП Минздрава России.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Облепиха / А.Д. Букштынов [и др.] // М.: Изд-во «Лесная промышленность», 1978 г. — 192 с.
2. Государственная Фармакопея Российской Федерации. - XIII изд.: в 3 т. М.: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2015. — Режим доступа: <http://www.femb.ru/feml>.
3. Исследование микроскопических признаков высушенных плодов облепихи крушиновидной / О.В. Тринеева [и др.] // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2014. — №4. — С. 133-137.

4. Разработка методики количественного определения суммы каротиноидов в плодах облепихи методом спектрофотометрии в видимой области / О.В. Тринеева [и др.] // Сборник материалов 5-ой Всероссийской с между-народным участием научно-методической конференции «Фармабразование - 2013», Часть II, Воронеж 16-18 апреля. — 2013 г. — С. 492-495.

5. Тринеева О.В. Определение экстрактивных веществ в некоторых видах лекарственного растительного сырья / О.В. Тринеева, А.И. Сливкин, П.М. Карлов // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2013. — № 2. — С. 220-224.

6. Исследования по выбору оптимальных условий хранения плодов облепихи крушиновидной / О.В. Тринеева [и др.] // Вопросы биологии,

медицинской и фармацевтической химии. — 2014. — Т. 12. — № 2. — С. 47-52.

7. Определение биологически активных веществ в плодах облепихи крушиновидной (*Hippophaes Rhamnoides* L.) / О.В. Тринеева [и др.] // Химия растительного сырья. — 2013. — № 3. — С. 181-186.

8. ГОСТ 31653-2012. Метод иммуноферментного определения микотоксинов. — Введ. 2013-07-01. — М.: Изд-во стандартов, 2012. — 16 с.

9. СанПин 2.3.21078-01 «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов» от 14.11.2001/22.03.02. [Электронный ресурс]. — Режим доступа: [http://www.service-holod.ru/SanPiN2/SanPiN\\_2\\_3\\_2\\_1078\\_01.htm](http://www.service-holod.ru/SanPiN2/SanPiN_2_3_2_1078_01.htm). — Загл. с экрана.

*Воронежский государственный университет  
Тринеева О. В., кандидат фарм. наук, доцент  
кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии  
E-mail: trineevaov@mail.ru*

*Сливкин А. И., д.фарм.н., проф., зав. каф. фармацевтической химии и фармацевтической технологии  
E-mail: slivkin@pharm.vsu.ru  
Тел.: 255-47-76*

*Первый МГМУ им. Сеченова  
Самылина И. А., д.фарм.н., проф., член-корреспондент РАН, зав. каф. фармакогнозии;  
E-mail: lazndata@mail.ru*

*Voronezh State University  
Trineeva O. V., PhD, the senior lector to faculty  
of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical  
technology  
E-mail: trineevaov@mail.ru*

*Slivkin A. Y., PhD, DSci, Full Professor, Head of  
the pharmaceutical chemistry and pharmaceutical  
technology department  
E-mail: slivkin@pharm.vsu.ru  
Тел.: 255-47-76*

*I.M. Sechenov First Moscow State Medical  
University  
Samylina I. A., Full Professor, PhD, Dsci, the  
corresponding member of the Russian Academy of  
Science, Head of the farmakognosiya department  
E-mail: lazndata@mail.ru*

## ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА ОТДЕЛЬНЫХ ГРУПП ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ФАРМАКОЛОГИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НАСТОЕК ОФИЦИАЛЬНОГО СЫРЬЯ ВАЛЕРИАНЫ ЛЕКАРСТВЕННОЙ, ПУСТЫРНИКА ПЯТИЛОПАСТНОГО И ТРАВЫ БУРАЧНИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО

А. А. Парфенов<sup>2</sup>, О. А. Колосова<sup>1</sup>, Н. С. Фурса<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ярославский государственный медицинский университет, г. Ярославль

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, г. Воронеж

Поступила в редакцию 19.04.2016 г.

**Аннотация.** При сравнительном изучении методом ГХ/МС веществ первичного и вторичного обмена проанализирован компонентный состав отдельных групп природных соединений корневищ с корнями валерианы лекарственной, травы пустырника пятилопастного и бурачника лекарственного. При использовании фармакологических и биохимических методов выявлены некоторые особенности активности настоек упомянутых растений и их смеси.

**Ключевые слова:** валериана, пустырник, бурачник, вещества первичного и вторичного обмена, настойка, нейротропная, адаптогенная и стресспротективная активности.

**Annotation.** In a comparative study by GC/MS of primary and secondary metabolism component composition of valerian rhizomes and roots, herb Leonurus and herb borage are analyzed. Some features of the activities tinctures and their mixtures of plants are revealed by pharmacological and biochemical methods.

**Keywords:** Valeriana officinalis L.s.l., Leonurus quinquelobatus Gilib., Borago officinalis L., substance primary and secondary metabolism, tincture, neurotropic, adaptogenic and stress-protective activities.

Человек подвержен эмоциям, которые в значительной мере влияют на его деятельность и поведение. Стресс, с одной стороны, – состояние, возникающее при сильном эмоциональном напряжении. С другой стороны, депрессию можно рассматривать как ответную реакцию на стресс [1, 2]. Поэтому использование растений-антидепрессантов находит все более широкое применение в повседневной жизни, в том числе для профилактики стрессорных и депрессивных состояний. Наряду с такими известными в официальной медицине фитотранквилизаторами, как валериана лекарственная (*Valeriana officinalis* L.S.l.) и пустырник

пятилопасный (*Leonurus quinquelobatus* Gilib.), представляется оправданным выявление возможностей использования бурачника лекарственного (*Borago officinalis* L.), издавна применявшегося в традиционной медицине в качестве антидепрессантного средства [3-6]. Его препараты благотворно влияют на обмен веществ, укрепляют нервную систему, придают бодрость, оказывают успокаивающее действие. Бурачник употребляли перед сражением еще древние римляне. В России когда-то препараты бурачника отпускали аптеки. По данным П. Сумарокова, «все они наилучшее действие оказывают относительно к сердцу, помогают также много от ипохондрии, трепетании сердца и всякого рода меланхолических припадков» [6].

Цель исследования – предпринять сравнительное изучение отдельных групп природных соединений и фармакологического действия корневищ с корнями валерианы лекарственной, травы пустырника пятилопастного и бурачника лекарственного.

### **МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Для достижения поставленной цели нами использованы современные физико-химические, фармакологические и биохимические методы [4].

В качестве объектов исследования служили подземные органы валерианы, трава пустырника и бурачника, выращенные на учебно-практической базе Ярославского государственного медицинского университета.

Изучение веществ первичного обмена (аминокислот, углеводов, жирных кислот) проводили с помощью хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС) в виде их ТМС-производных на приборе марки Agilent 6850/5973 N. Для этого измельченное сырье экстрагировали метанолом в соотношении 1:10 в течение 2 часов. Из полученного извлечения отбирали аликвоту объемом 100 мкл, упаривали и реконструировали равным объемом силилирующего агента – BSTFA (N,N-бистриметилсилiltrифторацетамид) – при температуре 100 °С в течение 20 минут с последующим охлаждением до комнатной температуры. Дериватизацию осуществляли для улучшения хроматографических свойств полярных соединений. Анализ веществ вторичного обмена (терпеноидов и стероидов) осуществляли методом ГХ/МС в эфирном извлечении из исследуемых образцов (измельченное воздушно-сухое сырье экстрагировали диэтиловым эфиром в соотношении 1:10, в испаритель хроматографа вводили 1 мкл пробы). Условия анализа: температура испарителя – 280 °С, капиллярная колонка, типа HP-5MS с неподвижной фазой: диметилполисилоксан с содержанием 5 % фенильных групп. Газ носитель – гелий (1 мл/мин), температура термостата колонки в режиме программирования – с 50 °С (1 мин) до 300 °С (10 мин), 25 °С/мин. Детектирование выдерживали в режиме сканирования ионов 40-800 m/z, при напряжении на филаменте -70 В, токе эмиссии -34,6 мА, напряжении на ионном ускорителе +28,3 В, напряжении на электронном умножителе -1576 В. В испаритель хроматографа вводили 1 мкл пробы. Идентификацию отдельных компонентов осуществляли сравнением полученных масс-спектров с библиотечными. Их оценку про-

водили методом нормализации площадей пиков с использованием системы автоматической обработки данных [4].

Выраженность нейротропного, адаптогенного и стресспротективного действия настоек исследуемых растений оценивали с помощью фармакологических («открытого поля», моделирования нормобарической гипоксической гипоксии, принудительного плавания и иммобилизации крыс) и биохимических методов (спектрофлуориметрическое определение содержания катехоламинов, гомогенный и гетерогенный иммуноферментный анализ (ИФА)).

Настойки приготавливали методом мацерации из воздушно-сухого сырья в соотношении 1:5. В качестве экстрагента использовали 70 % спирт этиловый. Испытуемые настойки вводили крысам обоего пола, массой тела 180-200 г внутривентрикулярно в дозе 1 мл/кг, разбавляя до концентрации этанола 20 %, однократно за 45 минут до начала эксперимента. Контрольные животные вместо этой лекарственной формы получали 20 % раствор этанола.

### **ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ**

В результате предприняты исследований метанольных извлечений из сырья анализируемых растений нами определено не менее 16 аминокислот, 19 углеводов и 8 жирных кислот, состав и относительное содержание которых приведены в таблице 1.

Среди аминокислот в анализируемых образцах в суммарном количественном отношении преобладали моноаминокарбоновые кислоты (аланин, валин, глицин, изолейцин, лейцин, серин, тирозин, треонин, фенилаланин) и затем моноаминодикарбоновые кислоты (аспартат, глутамат, пироглутамат). Кроме них, содержались гетероциклические аминокислоты (пролин и триптофан) и амиды моноаминодикарбоновых кислот (аспарагин и глутамин). Из специфических особенностей травы бурачника, прежде всего, следует отметить, что по содержанию отдельных кислот больше всего выявлено пролина, суммарное содержание моноаминодикарбоновых кислот (с доминированием производных глутаминовой кислоты) значительно выше, чем моноаминокарбоновых, среди которых больше накапливалось аланина и серина. Для травы пустырника характерно более высокое накопление в суммарном виде моноаминокарбоновых кислот, в частности аланина, валина и серина, в сравнении с моноаминодикар-

боновыми кислотами. В подземных органах валерианы лекарственной отмечена та же тенденция, с преобладанием аланина, серина и фенилаланина.

Один из доминирующих компонентов в анализируемых образцах – дисахарид сахароза. Больше всего его содержалось в корневищах с корнями валерианы, несколько меньше в траве пустырника и еще меньше в траве бурачника.

Наименее разнообразный набор углеводов определен в корневищах с корнями валерианы, в них не обнаружены арабиновая кислота, арабиноза, арабинопираноза, ксилопираноза, ксилофураноза, отмеченные нами в траве пустырника и бурачника. Вместе с тем общими для сырья бурачника и валерианы являются галактопираноза, ксилоза и рибоза; для сырья валерианы и пустырника – гулоновая кислота. Отличительная особенность сырья валерианы – накопление в незначительных количествах ликсозы (2,3,4,5-тетрагидроксипентаналь) и маннопиранозы, специфический признак травы пустырника – наличие галактоновой кислоты, бурачника – арабинопиранозы.

Каждый из анализируемых образцов характеризуется индивидуальными особенностями в накоплении жирных кислот. Так, в траве бурачника нами выявлено 8, в траве пустырника – 7 и в корневищах с корнями валерианы – 5 кислот. Причем, только в траве бурачника содержалась арахидоновая кислота, в траве бурачника и пустырника – 11-эйкозеновая и пеларгоновая кислоты. Наличие 5 кислот, среди которых доминировали кислоты C<sub>18</sub> ряда, обнаружено во всех образцах. В большей мере пальмитиновой и линолевой кислот накапливалось в корневищах с корнями валерианы, линолевой и олеиновой кислот – в траве бурачника, стеариновой кислоты – в траве пустырника. В суммарном выражении доля насыщенных жирных кислот (пеларгоновой, пальмитиновой, стеариновой и 11-эйкозеновой) преобладала в траве пустырника, несколько меньше её содержалось в траве бурачника и меньше всего в официальном сырье валерианы. Наоборот, ненасыщенных кислот (линоленовой, линолевой, олеиновой и арахидоновой) больше всего определено в траве бурачника, меньше – в траве пустырника и еще меньше в корневищах с корнями валерианы. По содержанию эссенциальных жирных кислот (линолевой и линоленовой, известных как витамин F, и арахидоновой) в большей степени выделялось сырье бурачника, значительно уступала ему трава пустырника и меньше всего их содержалось в корневищах с корнями валерианы.

Результаты исследования липофильных веществ эфирного извлечения корневищ с корнями валерианы лекарственной, травы пустырника пятилопастного и бурачника лекарственного представлены в таблице 2.

В эфирном извлечении корневищ с корнями валерианы обнаружено 23 соединения. Из веществ терпеноидной природы (компоненты эфирного масла) доминировала валереновая кислота, а из стеринов – фриделан-3-он и  $\gamma$ -ситостерин. Кроме того, в значительных количествах выявлены другие терпеноиды (ацетоксивалереновая кислота, сквален, валереналь, валеранон, валеренилизвалерат). В ряду стеринов в большей мере накапливались клиностерин, ланост-8-ен-7,11-дион, стигмаст-4-ен-3-он.

В эфирном извлечении травы пустырника пятилопастного достоверно идентифицировано 19 соединений. Среди них в наибольших количествах обнаружены стеринны (фриделан-3-он и  $\gamma$ -ситостерин), а также тритерпен – сквален, предшественник в биосинтезе многих веществ стероидной природы. Ланост-8-ен-7,11-дион, стигмаст-4-ен-3-он, стигмастерин и токоферол выявлены в количествах несколько больших, чем содержание других веществ (лупеола, пинана, фитола, ланостерина, кампестерина, эйкозадиена и фукостерина). Меньше всего определено валеранона, спатуленола, валеренала,  $\beta$ -иона, скиммиола.

В эфирном извлечении травы бурачника выявлено наличие 12 веществ, главным образом стеринов, среди которых преобладали производные фриделана (фриделан-3-он), ланостерина (ланост-8-ен-7,11-дион) и стигмастерина (стигмаст-4-ен-3-он). Из нативных веществ больше всего содержалось  $\gamma$ -ситостерина, кампестерина, таракастерина и фукостерина; из витаминов обнаружен токоферол (витамин E).

Из сравнения полученных результатов следует, что общими соединениями в анализируемых образцах являлись 9 соединений стероидной природы (кампестерин, стигмастерин,  $\gamma$ -ситостерин, фукостерин, скиммиол, ланостерин, стигмаст-4-ен-3-он, фриделан-3-он, ланост-8-ен-7,11-дион). Из них фриделан-3-он и  $\gamma$ -ситостерин доминировали во всех образцах. Вещества терпеноидной природы выявлены только у валерианы и пустырника, из которых 4 оказались общими (спатуленол, валеранон, валеренал, сквален). Токоферол (витамин E) содержался в извлечениях пустырника и бурачника.



Содержание веществ первичного обмена в метанольном извлечении анализируемых образцов

№ п/п	Вещество	Корневища с конями валерианы лекарственной	Трава	
			пустырника пятилопастного	бурачника лекарственного
Содержание, % *				
Аминокислоты				
1	Аланин	3.89	6.91	3.60
2	Аспарагин	1.83	4.09	2.15
3	Аспаргат	2.45	4.00	3.28
4	Валин	1.70	5.15	1.76
5	Глицин	0.45	0.89	0.19
6	Глутамат	4.64	0.74	0.54
7	Глутамин	0.43	2.43	5.23
8	Изолейцин	2.52	2.82	1.34
9	Лейцин	2.26	2.51	1.73
10	Пироглутамат	2.37	8.35	8.65
11	Пролин	1.63	3.80	9.90
12	Серин	3.27	4.79	3.45
13	Тирозин	0.04	0.43	0.07
14	Треонин	0.22	2.40	1.43
15	Триптофан	-	1.87	0.13
16	Фенилаланин	3.13	2.41	1.01
Сумма		30.83	53.59	44.46
Углеводы				
17	Арабиновая кислота	-	0.04	0.67
18	Арабиноза	-	2.48	0.53
19	Арабинопираноза	-	-	0.34
20	Арабинофураноза	9.92	3.12	6.32
21	Галактоновая кислота	-	0.16	-
22	Галактопираноза	0.99	-	0.11
23	Галактофураноза	0.76	0.30	0.15
24	Глюконовая кислота	0.27	0.07	0.05
25	Глюкопираноза	-	1.67	1.07
26	Глюкофураноза	10.79	4.11	8.30
27	Гулоновая кислота	0.20	0.09	-
28	Ксилоза	7.77	-	3.84
29	Ксилопираноза	-	0.44	1.86
30	Ксилофураноза	-	0.25	0.20
31	Ликсоза	0.42	-	-
32	Маннопираноза	0.57	-	-
33	Рибоза	1.02	-	0.78
34	Сахароза	23.72	16.71	7.96
35	Фруктоза	4.30	5.40	1.58
Сумма		60.73	34.84	33.76
Жирные кислоты				
36	Пеларгоновая	-	0.06	0.02
37	Пальмитиновая	2.93	2.63	4.61
38	Стеариновая	0.55	2.84	0.55
39	Олеиновая	0.95	1.88	5.00
40	Линолевая	2.27	2.56	7.36
41	$\alpha$ -Линоленовая	1.74	1.21	3.57
42	11-Эйкозановая	-	0.39	0.45
43	Арахидоновая	-	-	0.22
Сумма		8.44	11.57	21.78

Примечание: \* – % содержание относительно общего содержания идентифицированных в извлечении веществ.

Содержание веществ вторичного обмена в эфирном извлечении анализируемых образцов

№ п/п	Вещество	Корневища с конями валерианы лекарственной	Трава	
			пустырника пятилопастного	бурачника лекарственного
Содержание, % *				
Вещества терпеноидной природы				
44	Спауленол	2.22	0.83	-
45	Кадинол	0.61	-	-
46	Валеранон	3.83	0.97	-
47	Валереналь	5.49	0.73	-
48	Кариофиллен	0.42	-	-
49	Пинан	-	2.42	-
50	Валеренилацетат	2.07	-	-
51	Неофитадиен	-	1.12	-
52	Валереновая кислота	12.16	-	-
53	Валереновый ангидрид	0.72	-	-
54	Валеренилизовалерат	3.33	-	-
55	Фитол	-	2.19	-
56	Ацетоксивалереновая кислота	8.70	-	-
57	β-Ионон	-	0.70	-
58	Сквален	5.89	11.65	-
Сумма		45.44	20.61	-
59	Токоферол	-	3.16	0.94
Вещества стероидной природы				
60	Кампестерин	0.68	2.09	6.09
61	Стигмастерин	0.22	3.72	0.46
62	γ-Ситостерин	12.17	19.69	18.48
63	Фукостерин	0.26	1.14	2.38
64	Скиммиол	0.39	0.58	1.02
65	Лупенон	0.25	-	-
66	Ланостерин	0.83	2.24	1.17
67	Таракастерин	-	-	2.69
68	Лупеол	1.19	2.87	-
69	Стигмаст-4-ен-3-он	3.77	5.23	10.14
70	Эпифриделинол	-	-	1.43
71	Фриделан-3-он	23.29	31.99	43.78
72	Ланост-8-ен-7,11-дион	5.44	6.68	10.48
73	Клиностерин	6.07	-	-
Сумма		54.56	76.23	99.06

Примечание: \* – % содержание относительно общего содержания идентифицированных в извлечении веществ.

Соотношение веществ терпеноидной природы к соединениям стероидного характера в эфирном извлечении из корневищ с корнями валерианы находилось в соотношении примерно 1:1, тогда как у пустырника – 1:3.

Для эфирного извлечения валерианы лекарственной характерно значительное количество валереновой кислоты и близкородственных к ней веществ (валереналь, валеренового ангидрида, ацетоксивалереновой кислоты, валеренилацетата и валеренилизовалерата).

Результаты изучения нейротропной, адаптогенной и стресспротективной активностей настоек из сырья объектов исследования каждого в отдельности и смеси настоек отражены в таблице 3.

При исследовании настоек валерианы, пустырника, бурачника и смеси настоек на поведенческие реакции белых крыс методом «открытого поля», установлено, что настойка валерианы в большей степени по сравнению с настоек пустырника обладала седативной активностью, а у смеси настоек имело место наличие анксиолитического эффекта с угнетающим действием на двигательную активность, обусловленное седативными компонентами.

Стресспротективное действие изучали путем моделирования стресс-синдрома иммобилизацией крыс на спине в течение 24 часов. Для оценки стресспротективной активности мы использовали следующие показатели: весовые коэффициенты

## Изучение нейротропной, адаптогенной и стресспротективной активностей изучаемых настоек и смеси настоек

Влияние исследуемых настоек на характер поведенческих реакций в методе «открытое поле»					
Группа исследования	Вставания, шт.	Длина пробега, м	Эмоциональная активность, болюсы	Суммарный показатель	
				число	%
Контрольная	14.20 ± 1.40	4.59 ± 0.60	2.60 ± 1.00	21.39	100
Настойка валерианы	9.33 ± 0.90 *	2.98 ± 0.60 *	3.50 ± 1.40	15.81	73.91
Настойка пустырника	11.83 ± 1.60	4.00 ± 0.50	3.83 ± 1.10	19.66	91.91
Настойка бурачника	14.33 ± 2.50	4.80 ± 0.40	3.83 ± 0.50	22.96	107.34
Смесь настоек	10.50 ± 2.50	2.55 ± 0.40 *	5.33 ± 0.50 *	18.38	85.93

Влияние исследуемых настоек на сопротивляемость белых крыс к воздействию гипоксии и предельных мышечных нагрузок (ПМН)				
Группа исследования	Антигипоксическое действие		Сопротивляемость ПМН	
	Длительность жизни крыс, мин		Длительность плавания крыс, мин	
	M ± m		M ± m	
Контрольная	70.8 ± 4.5		37.6 ± 1.5	
Настойка валерианы	89.5 ± 6.6		214.5 ± 2.8 *	
Настойка пустырника	92.2 ± 3.8		54.6 ± 2.1	
Настойка бурачника	90.8 ± 9.6		143.0 ± 3.1 *	
Смесь настоек	89.2 ± 4.2		21.8 ± 3.0	

Влияние исследуемых настоек на сопротивляемость белых крыс к стрессу					
Группа исследования					
Интактная	Контрольная	Настойка			Смесь настоек
		валерианы	пустырника	бурачника	
Весовые коэффициенты тимуса					
0.999±0.110	0.454±0.060**	0.721±0.090*	0.761±0.090*	0.461±0.050**	0.661±0.100
Весовые коэффициенты надпочечников					
0.102±0.010	0.156±0.010**	0.139±0.010	0.121±0.010*	0.142±0.020	0.140±0.010
% Животных с язвами	100	50	50	33**	40
Степень изъязвления, M ± m	12.5 ± 0.2	6.0 ± 0.3	8.7 ± 0.4	1.7 ± 0.4**	0.8 ± 0.3 **

Содержание катехоламинов в плазме крови белых крыс на фоне введения исследуемых настоек					
Группа исследования	АД	НА	ДА	АД/НА	ДА/(АД+НА)
	M ± m				
Интактная	0.068±0.004	0.223±0.004	0.215±0.011	0.30	0.74
Контрольная	0.142±0.025	0.173±0.020	0.163±0.011	0.82	0.52
Настойка валерианы	0.073±0.004	0.288±0.009	0.239±0.019	0.25	0.66
Настойка пустырника	0.080±0.008	0.265±0.021	0.221±0.026	0.30	0.64
Настойка бурачника	0.067±0.015	0.246±0.030	0.235±0.018	0.27	0.75
Смесь настоек	0.056±0.009	0.222±0.025	0.161±0.011	0.25	0.58

Содержание кортизола и тестостерона в плазме крови белых крыс на фоне введения исследуемых настоек						
Показатель	Группа исследования, M±m					
	Интактная	Контрольная	Настойка			Смесь настоек
			валерианы	пустырника	бурачника	
Кортизол, мкг/дл	1.467±0.396	6.500±0.225	5.157±0.372	5.967±1.033	5.043±0.620	4.200±0.913
Тестостерон, нг/мл	0.247±0.084	0.067±0.019	0.043±0.013	0.083±0.028	0.131±0.042	0.147±0.053

Примечание: \* - достоверная разница (p<0,05) с контрольной группой, \*\* - достоверная разница (p<0,05) с интактной группой.

ты надпочечников и тимуса (вес органа в мг/вес крысы в г), изъязвление слизистой оболочки (% животных с язвами), степень изъязвления (коли-

чество язв у одной крысы), индекс Паулса.

Анализируемые настойки обладали умеренной стресспротективной активностью. Настойки

Парфенов А. А., Колосова О. А., Фурса Н. С.

валерианы лекарственной и пустырника пятилопастного достоверно снижали уровень патологического процесса в надпочечниках и тимусе на фоне иммобилизационного стресса, настойка бурачника и смесь настоек проявляли себя как гастропротективное звено в патологии.

Стресспротективное действие испытуемых настоек подтверждено биохимическими исследованиями. Применение настоек способствовало нормализации показаний коэффициента АД/НА по сравнению с контрольной группой, что, несомненно, указывало на их стресспротективную активность. Содержание метаболитических гормонов (кортизол – тестостерон) мы определяли на иммуноферментном анализаторе. У животных под влиянием настоек валерианы, пустырника и бурачника на фоне стресса уровень содержания кортизола снижался и в то же время уровень содержания тестостерона под действием настоек пустырника и особенно бурачника возрастал. В отличие от них настойка валерианы выделялась незначительным снижением уровня тестостерона. Смесь настоек достоверно понижала уровень кортизола и повышала уровень тестостерона в плазме крови белых крыс, что свидетельствовало об ее стресспротективной активности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнительном анализе корневищ с корнями валерианы лекарственной, травы пустырника пятилопастного и бурачника лекарственного методом ГХ/МС выявлены индивидуальные особенности в накоплении веществ первичного (аминокислот, углеводов, жирных кислот) и вторичного (терпеноиды и стеринны) обмена.

*Ярославский государственный медицинский университет*

*Парфенов А. А., к.ф.н, доцент кафедры фармакогнозии и фармацевтической технологии*

*E-mail: paranal@rambler.ru*

*Фурса Н. С., д.ф.н., проф., зав. кафедрой фармакогнозии и фармацевтической технологии*

*E-mail: fursans@rambler.Ru*

*Воронежский государственный университет*  
*Колосова О. А., ассистент кафедры управления и экономики фармации и фармакогнозии*

*E-mail: kolosova.o.a.@yandex.ru*

Фармакологическими и биохимическими исследованиями подтверждена умеренная стресспротективная активность всех испытуемых настоек и их смеси, что, возможно, позволяет рекомендовать настойку бурачника и смесь настоек в качестве новых лекарственных средств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьева Е.А. Состояние и перспективы компьютерной диагностики тяжести депрессии / Е.А. Григорьева // Состояние и перспективы оптимизации и эффективности в фармакогнозии, технологии, клинике: Сб. мат. научн.-практ. конф. с междунар. уч., посв. 30-летию кафедры фармакогнозии и фармацевтической технологии ЯГМА. — Ярославль: ИПК «Индиго», 2014. — С. 269-278.

2. Хмелевский Ю.В. Стресс и депрессия – две стороны одного процесса / Ю.В. Хмелевский // Здоровье-МЭИ, 2000. [www document]. Режим доступа <http://health.mpei.ac.ru/stres.htm>.

3. Большой энциклопедический словарь лекарственных растений: учебное пособие / под ред. Г.П. Яковлева. 3 изд., исправ. и доп. — Санкт-Петербург: СпецЛит, 2015. — 760 с.

4. Парфенов А.А. Сравнительное фармакохимическое изучение валерианы лекарственной, пустырника пятилопастного и бурачника лекарственного: автореф. дисс. ... канд. фармацевт. наук / А.А. Парфенов. — Пермь, 2009. — 24 с.

5. Попова Н.В. Лекарственные растения мировой флоры / Н.В. Попова, В.И. Литвиненко. — Харьков, 2008. — 511 с.

6. Фурса Н.С. Валерианотерапия болезней сердца и сосудов / Н.С. Фурса, С.Н. Соленикова, А.А. Парфенов. — Ярославль: Траст, 2006. — 510 с.

*Yaroslavl State Medical University*

*Parfenov A. A., candidate of Pharm. Sc., docent of the chair of pharmacognosi and pharmaceutical technology*

*E-mail: paranal@rambler.ru*

*Fursa N. S., manager by the chair of pharmacognosi and pharmaceutical technology*

*E-mail: fursans@rambler.ru*

*Voronezh State University*

*Kolosova O. A., assistant of the chair of management and economics of pharmacy and pharmacognosy*

*E-mail: kolosova.o.a.@yandex.ru*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ ПРОДВИЖЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЯХ ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА АПТЕЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

Дагир Сали, Е. Е. Чупандина

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 11.05.2016 г.

**Аннотация.** На основе экспертного опроса работников аптечных организаций г.Воронежа и Воронежской области сформулирован комплекс маркетинговых коммуникаций, используемых аптечными организациями, находящимися на разных стадиях жизненного цикла.

**Ключевые слова:** продвижение, реклама, пропаганда, услуги, стимулирование продаж, аптечная организация, жизненный цикл организации.

**Abstract.** on the basis of an expert questioning of the workers of the pharmaceutical organizations city of Voronezh and the Voronezh region was formulated a set of marketing communications used by pharmaceutical organizations located at different stages of the life cycle.

**Keywords:** promotion, advertising, propaganda, services, sales stimulation, pharmacy organizations, life cycle of organizations.

Продвижение, как система мероприятий, направленная на увеличение продаж для аптечных организаций, представляется одним из действенных подходов обеспечения устойчивого развития в условиях роста конкуренции.

Реализация четвертого элемента в концепции маркетинга – продвижения (*promotion*) в аптечных организациях зависит от системы маркетинговых, экономических и организационных факторов. Среди последних системообразующее влияние оказывает этап жизненного цикла, на котором находится аптечная организация. Переход аптечной организации с одного этапа на другой сопровождается предсказуемыми изменениями в ее основных характеристиках -доминирующей организационной структуре, размерах организации по численности, объеме продаж и количестве ассортиментных групп в номенклатуре и других, что отражается в определении роли и места продвижения как способа стимулирования продаж в системе маркетинговых целей организации.

Цель проведения исследования: выявление характеристик комплекса маркетинговых мероприятий, направленных на увеличение спроса и стимулирование продаж в зависимости от стадии жизненного цикла аптечной организации.

Основная гипотеза исследования: стадия жизненного цикла аптечной организации влияет на состав маркетинговых мероприятий по продвижению лекарственных препаратов.

Классификация аптечных организаций по четырем этапам организационного развития (создание, рост, зрелость, упадок) была осуществлена в первой части работы [4].

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Экспертный опрос руководителей аптечных организаций. Воронеж и воронежской области в период с апреля по июнь 2015 года. Выборка респондентов составила 139 юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, имеющих лицензию на право осуществления фармацевтической деятельности. При генеральной совокупности равна 540 объек-

тов, обеспечивающей точность исследования 85–90% при погрешности исследования  $\pm 5\%$  позволяет говорить о репрезентативности результатов исследования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Задачи и основные виды продвижения, используемые аптечными организациями

Мероприятия по продвижению аптечных организаций формируются тремя группами инициаторов (заинтересованных сторон): фармацевтическими производителями, организациями оптовой торговли и аптечными организациями. В системах мероприятий двух первых инициаторов аптечные организации выступают элементом и являются «ведомыми» организациями. Выделяется ряд мероприятий, проводимых совместно.

Наиболее заинтересованными сторонами в реализации мероприятий по продвижению в аптечной организации являются фармацевтические производители (34%) (рис.1). Фармацевтические производители традиционно используют две стратегии продвижения: PUSH "толкай" и PULL "тяни" [3]. Предпочтение производители отдают силовым способам продвижения лекарственных препаратов за счет целенаправленного рекламного воздействия и мероприятий по воздействию на организации оптовой торговли лекарственными препаратами, которые в свою очередь навязывают их аптечным организациям. Меньше используется стратегия «тяни», направленная через средства массовой информации на конечного потребителя.

Можно выделить две основные причины, которые в совокупности обеспечивают доминирование стратегии PUSH "толкай": во-первых, преимущественно «джерениковый» ассортимент рынка

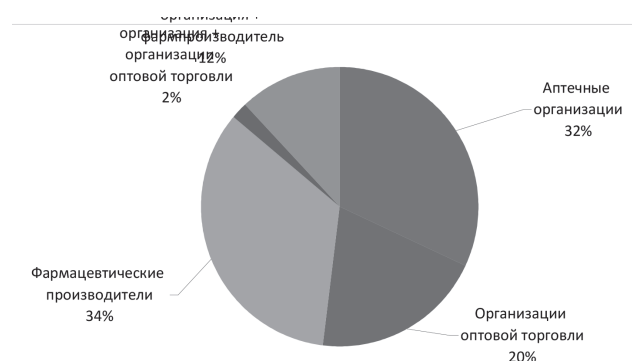


Рис. 1. Инициаторы проведения мероприятий по стимулированию продаж в аптечных организациях г.Воронежа и Воронежской области, 2015 г.

и, во-вторых, норма выписывания лекарственных препаратов по международным непатентованным наименованиям, определенная приказом Министерства здравоохранения РФ от 20.12.2011 года №1175н.

Мероприятия по продвижению, проводимые самой аптечной организацией, составляют третью часть от совокупности мероприятий, и ориентированы на повышение имиджевых характеристик организации, заинтересованности персонала и формирование лояльности потребителей. Наиболее популярны стимулирование продаж за счет предоставления скидок на весь ассортимент и программа «Товар дня».

Достижение общей цели продвижения – стимулировать спрос и увеличить продажи, на разных этапах жизненного цикла осуществляется путем решения различных задач [6]. По мере продвижения по этапам жизненного цикла число задач, которые ставят перед собой аптечные организации, увеличивается и достигает максимального числа на четвертом этапе (рис.2).

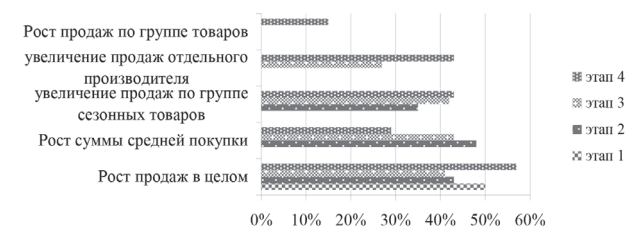


Рис. 2. Задачи аптечных организаций в продвижении на разных стадиях жизненного цикла

На первом этапе все мероприятия аптечных организаций по продвижению товара подчинены решению одной задачи – рост продаж в целом по ассортименту. Организация тестирует имеющиеся целевые рынки, определяет уровень конкурентной борьбы и эмпирически определяет свои целевые группы и формирует ассортиментный портфель. Для второго этапа жизненного цикла аптечной организации характерно расширение перечня задач за счет работы с сезонными товарами и увеличение среднего чека, которое является доминирующей задачей для аптечных организаций на всех этапах.

Переход на стадию роста характеризуется устойчивой номенклатурой в аптечной организации, четкой дифференциацией целевых групп потребителей, что добавляет к имеющимся задачам задачу повышения лояльности потребителей к товарам конкретных производителей. Это обусловлено сформировавшимися устойчивыми связями

с определенными фармпроизводителями/организациями оптовой торговли и получение существенных преимуществ по отношению к другим субъектам рынка. Все задачи продвижения равноценны для организации.

На четвертой стадии аптечные организации расширяют систему задач до пяти за счет задачи по увеличению продаж по отдельной группе товаров.

Реализация поставленных задач в области продвижения достигается путем сочетания основных видов продвижения: реклама, прямые продажи, пропаганда и стимулирование продаж. В ходе обобщения научной литературы по предмету ис-

следования был сформирован перечень методов продвижения (таблица 1), предложен экспертам для выбора методов, которые используются в их аптечной организации [2, 5, 9].

Установлено, что аптечные организации применяют три вида продвижения из четырех, но с разной степенью интенсивности. Наиболее активно применяются следующие методы:

реклама - наружная, интерьерная, печатная реклама;

пропаганда – промо-акции;

стимулирование продаж – программы лояльности, скидки, методы продаж и услуги.

Характеристика комплекса мероприятий по

Таблица 1

Методы, инструменты и приемы продвижения в системе маркетинга

№ п/п	Вид продвижения	Методы	
1	Реклама	Медийная реклама	Реклама наружная
			Реклама интерьерная
			Реклама в прессе
			Реклама на транспорте
			Радио реклама
			Реклама по телевидению
		Немедийная реклама	Печатная реклама
			Сувенирная реклама
2	Пропаганда	Направленные на конечного потребителя	Рекламные мероприятия
			Промо-акции
			Участие в социально-значимых мероприятиях (социальные аптеки, реализация льготного отпуска)
		Направленные на аптечную организацию	Имиджевые материалы об аптечной организации
			Расылка рекламно-агитационных материалов
			Выставки
3	Стимулирование продаж	Направленные на конечного потребителя	Предпродажные услуги (элементы мерчандайзинга)
			Программы лояльности (скидки, дисконтные карты)
			Послепродажные услуги (доставка на дом, упаковка товара)
			Дополнительные услуги (кафе, парковка, справочная, медицинские услуги)
			Методы продаж
		Направленные на аптечную организацию	Помощь в обучении персонала (тренинги, обучающие семинары и др.)
			Авторизованное дилерство
4	Прямые продажи	Направленные на конечного потребителя	Фармацевтическое консультирование в рамках модели лекарственного обеспечения "фармацевтическая помощь"

продвижению на разных этапах жизненного цикла аптечных организаций осуществлена с применением выбранных методов продвижения.

Характеристика методов продвижения на этапах жизненного цикла аптечных организаций

- Реклама

Для того, чтобы увеличить общую привлекательность товара и подстегнуть стремление совершить покупки, аптечными организациями используются два вида рекламы: внешняя и внутренняя, которые имеют разные цели. Первый – привлечь внимание к организации, второй – привлечь внимание к товару и услугам организации.

Результаты распределения рекламных усилий, используемых аптечными организациями в зависимости от стадии жизненного цикла (таблица 2) указывают на высокий уровень использования внутренней рекламы на всех этапах и рост доли внешней рекламы по мере продвижения по жизненному циклу. Объявления и листовки в зале аптечной организации наиболее часто используемые виды коммуникаций на всех этапах жизненного цикла. Для первого и второго этапов характерно наиболее частое использование объявлений и листовок в торговом зале, на третьем этапе используется максимальный спектр коммуникаций, при переходе на этап упадка число используемых коммуникаций снижается.

- Пропаганда

Маркетинговые промо-акции как приоритетный метод пропаганды в аптечных организациях имеют своим приоритетным методом пропаганды в аптечных организациях имеют своей целью кратковременное увеличение активности и покупательской способности целевой аудитории за счет создания дополнительной мотивации к покупке, которая формируется за счет имиджевой коммуникации, акций с возможной или гарантированной выгодой [8]. Первый вид акций используется в аптечных организациях повсеместно – информационные материалы/ листовки о безрецептурных лекарственных препаратах, POS материалы (размещение дополнительных визуальных элементов для привлечения внимания) и переносные промо-зоны (создание отдельно стоящей

брендируемой зоны в использовании промо-персонала) [7].

Вторая и третья группа акций неравномерно используется в аптечных организациях (рис.4). Преимущественно используется ряд акций с гарантированной выгодой для покупателя:

- подарок за сумму покупки - "Купи «Африн» и получи сенсорные перчатки в подарок"; "Купи «Терафлю» и получи таблетницу с таймером" и др.;
- за покупку товара из группы - "При покупке 2-х любых средств ТМ Ducray – теплый плед в подарок";

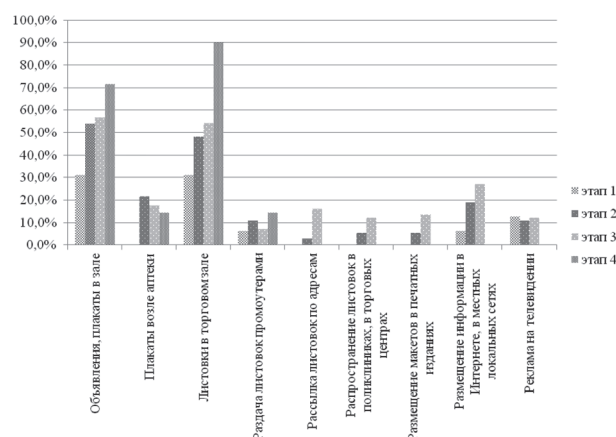


Рис 3. Каналы коммуникаций, используемые аптечными организациями на различных этапах жизненного цикла

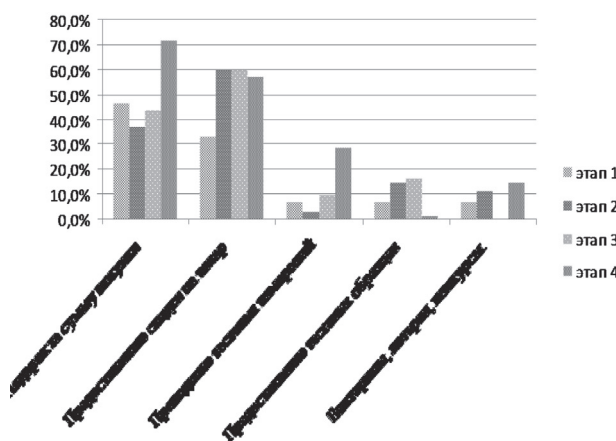


Рис. 4. Виды промо-акций, используемых в аптечных организациях

Таблица 2

Структура внешней и внутренней рекламы аптечных организаций по этапам жизненного цикла организаций

Этапы жизненного цикла АО	Внутренняя реклама	Внешняя реклама
Этап 1	56.3%	12.5%
Этап 2	70.2%	29.7%
Этап 3	63.5%	30%
Этап 4	43%	57%



- предоставление скидки на конкретный товар - "Скидка 500 рублей на каждую вторую упаковку «Эссенциале форте Н»"; "При покупке «Но-шпа таблетки №24» скидка 50 рублей" и др.

Использование тестовых образцов, тестовых измерений, а также проведение конкурсов, викторин, лотерей аптечными организациями используются незначительно.

Аптечные организации не реже одного раза в месяц проводят акции (рис.5). Независимо от этапа жизненного цикла аптечные организации проводят сезонные акции, акции, проводимые производителем/организацией оптовой торговли.

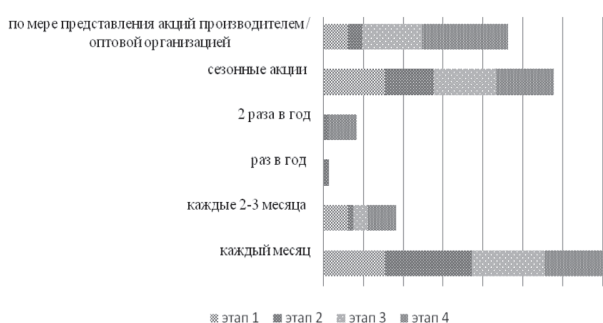


Рис. 5. Частота проведения акций

• Стимулирование продаж

Основными методами стимулирования продаж в исследуемой совокупности являются программы лояльности, скидки, услуги и методы продаж.

Скидки представляют собой краткосрочное снижение цен или постоянное снижение цен товара (услуги) аптечной организацией от первоначальной стоимости товара (услуги) при выполнении определенных условий [6]. Выделено четыре вида скидок, используемых в аптечной организации:

- за сумму покупки - скидка от определенной суммы покупки, например, при покупке от 1000 рублей предлагается дополнительная скидка к дисконтной карте;
- скидки на определенную группу (сезонный товар), например, скидка 30% на товар из категории “ В отпуск без проблем”;
- накопительные скидки (дисконтные карты);
- за предварительную оплату.

Число используемых видов скидок и их приоритетность различаются на разных этапах жизненного цикла аптечных организаций (рис.6).

Услуги, оказываемые аптечными организациями, представляют собой и средство увеличения товарооборота, и средство продвижения бренда

организации, и повышения его имиджа. Все услуги были классифицированы на три группы: дополнительные услуги, предпродажные и послепродажные услуги (рис.7). Наиболее активно аптечные организации используют предпродажные услуги – внутриаптечные экспозиции, оформление витрин с использованием приемов мерчандайзинга и проведение рекламы.

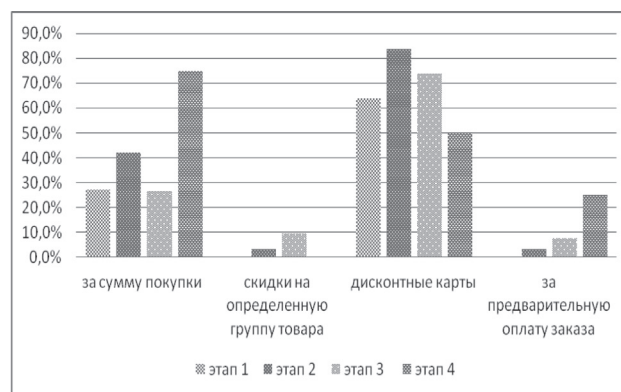


Рис. 6. Виды скидок, используемых в изучаемых аптечных организациях



Рис. 7. Типичные услуги, оказываемые аптечной организацией

Справочная служба и измерение кровяного давления лидируют среди дополнительных услуг на всех этапах жизненного цикла организации. Незначительное число аптечных организаций предлагает медицинские услуги. Основными медицинскими услугами являются услуги врача-офтальмолога по подбору очков. Предложения по расширению услуг за счет открытия школ по нозологиям аптечными организациями не поддерживаются.

Упаковка товара и доставка товара на дом – лидирующие позиции по послепродажным услугам.

Методы продаж представляют собой совокупность приемов и способов реализации товаров покупателям конкретной аптечной организацией. Использование приемов мерчандайзинга: расположение кассы, пересечение ассортимента различных отделов являются лидирующими методами продаж. Финансово затратные методы продвижения (торговые автоматы, наличие компьютерных справочных систем в торговом зале, использование интернет-технологий) используются в меньшей степени [1] (рис.8).

- Прямые продажи

Прямые продажи как продажа товаров или услуг, осуществляемая посредством прямого и лич-

ного контакта представителя фармпроизводителя с покупателем на фармацевтическом рынке отсутствуют.

Сводная характеристика и составление профиля методов продвижения, используемых в аптечных организациях на различных этапах жизненного цикла

Сводная характеристика методов продвижения, используемых аптечными организациями на разных стадиях жизненного цикла соответственно представлены в таблице 2, графическое представление профилей продвижения – на рис. 9. Методы продвижения выстроены по рейтингу применения.

Таблица 2

Сводная характеристика методов продвижения лекарственных препаратов, используемых аптечными организациями различных стадиях жизненного цикла

Методы продвижения	1 этап	2 этап
Скидки	Дисконтные карты Скидки за объем покупки	Дисконтные карты Скидки за объем покупки Скидки за комплексные услуги Скидка за предварительную оплату
Промо-акции	Подарок за сумму покупки Скидка за покупку определенного товара Тестовые измерения Тестовые образцы Конкурсы, лотереи и др.	Скидки за покупку определенного товара Подарок за сумму покупки Тестовые образцы Конкурсы, лотереи и др. Тестовые измерения
Реклама	Объявления, плакаты в зале Листовки в торговом зале Реклама на телевидении Раздача листовок промоутерами Размещение информации в Интернете, в местных локальных сетях	Объявления, плакаты в зале Листовки в торговом зале Плакаты возле аптеки Размещение информации в Интернете, в местных локальных сетях Раздача листовок промоутерами Реклама на телевидении Распространение листовок в поликлиниках, в торговых центрах Размещение макетов в печатных изданиях Рассылка листовок по адресам
Услуги	Оформление витрин Внутриаптечные экспозиции Проведение рекламы	Оформление витрин Проведение рекламы Внутриаптечные экспозиции
Предпродажные услуги	Услуги по ремонту оптики Упаковка товара Доставка на дом	Упаковка товара Доставка на дом Услуги по ремонту оптики
Послепродажные услуги	Справочная служба Измерение артериального давления Автостоянка	Измерение артериального давления Справочная служба
Дополнительные услуги		
Методы продаж	расположение кассы пересечение ассортимента различных отделов заказы по телефону с доставкой на дом использование интернет-технологий наличие компьютерных справочных систем в зале	расположение кассы использование интернет-технологий пересечение ассортимента различных отделов заказы по телефону с доставкой на дом наличие компьютерных справочных систем в зале

Таблица 2 (Продолжение)

Сводная характеристика методов продвижения лекарственных препаратов, используемых аптечными организациями различных стадиях жизненного цикла

Методы продвижения	3 этап	4 этап
Скидки	Дисконтные карты Скидки за объем покупки Скидки за комплексные услуги Скидка за предварительные заказы	Скидки за объем закупки Дисконтные карты Скидки за предварительную оплату
Промо-акции	Скидка за покупку определенного товара Подарок за сумму покупки Тестовые образцы Тестовые измерения	Подарок за сумму покупки Скидка за покупку определенного товара Тестовые измерения Конкурсы, лотереи и др. Тестовые образцы
Реклама	Объявления, плакаты в зале Листовки в торговом зале Размещение информации в Интернете, в местных локальных сетях Плакаты возле аптеки Расылка листовок по адресам Размещение макетов в печатных изданиях Распространение листовок в поликлиниках, в торговых центрах Реклама на телевидении Раздача листовок промоутерами	Листовки в торговом зале Объявления, плакаты в зале Раздача листовок промоутерами Плакаты возле аптеки
Услуги	Оформление витрин Внутриаптечные экспозиции Проведение рекламы	Оформление витрин Проведение рекламы Внутриаптечные экспозиции
Предпродажные услуги	Упаковка товара Доставка на дом Услуги по ремонту оптики	Упаковка товара
Послепродажные услуги	Справочная служба Измерение артериального давления	Измерение артериального давления Справочная служба Автостоянка Кафе
Дополнительные услуги		
Методы продаж	расположение кассы пересечение ассортимента различных отделов использование интернет-технологий заказы по телефону с доставкой на дом наличие компьютерных справочных систем в зале использование торговых автоматов	расположение кассы пересечение ассортимента различных отделов наличие компьютерных справочных систем в зале заказы по телефону с доставкой на дом

## ВЫВОДЫ

Установлено, что при формировании комплекса маркетинговых мероприятий, направленных на увеличение спроса и стимулирование продаж, аптечные организации используют три группы мероприятий: реклама, стимулирование продаж и пропаганда. Интенсивность использования каждой группы различна на разных этапах жизненного цикла аптечной организации.

Выявлено, что при вхождении на рынок аптечные организации используют незначительное число мероприятий по продвижению. Характер-

ными и наиболее часто используемыми методами на первом этапе жизненного цикла выступают дисконтные карты и представление пред- и послепродажных услуг. Установлено, что на последнем этапе, выпадающие доходы аптечные организации стараются компенсировать путём применения кратковременных промо-акций, использования внешней рекламы и более интенсивного использования приемов мерчандайзинга. Наибольшая интенсивность применения способов продвижения характерна для этапа роста. Это объясняет увеличение прибыли и привлечение посетителей

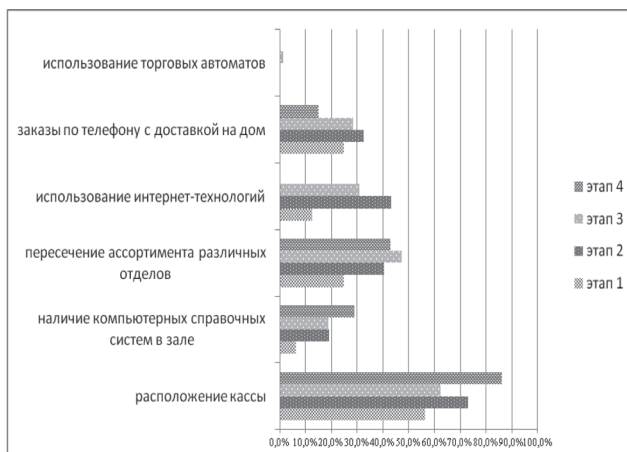


Рис. 8. Методы продаж, используемые аптечной организацией для привлечения покупателя

достигая этапа зрелости. Достижения устойчивого положения на рынке на этапе зрелости объясняет умеренное использование всех видов мероприятий продвижения. В основном мероприятия направлены на повышение лояльности постоянных посетителей путем использования дисконтных карт, дополнительных услуг наряду с использованием максимального спектра коммуникаций.

Построенные профили комплекса маркетинговых мер по продвижению лекарственных препаратов для каждого этапа жизненного цикла предлагается использовать при формировании стратегии продвижения аптечными организациями.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Афанасьева Т.Г. Исследование особенностей маркетинговых технологий продаж в аптеках / Т.Г. Афанасьева // Электронный научно-образовательный вестник «Здоровье и образование в XXI веке». — 2011. — № 7. — т. 13. — С. 333–334.
2. Васильев В.Н. Техника продвижения товаров и услуг на рынок / В.Н. Васильев // Российское предпринимательство. — 2000. — № 10. — С. 54 – 59.
3. Гожий А. Стратегии Брендинга PULL и PUSH / А. Гожий // marketopedia : онлайн энциклопедия маркетинга. — URL: <http://marketopedia.ru/238-strategii-brendinga-pull-i-push.html> (дата обращения: 20.01.2016)
4. Дагир С. Чупандина Е.Е. Анализ некоторых характеристик аптечных организаций, находящихся на различных этапах жизненного цикла

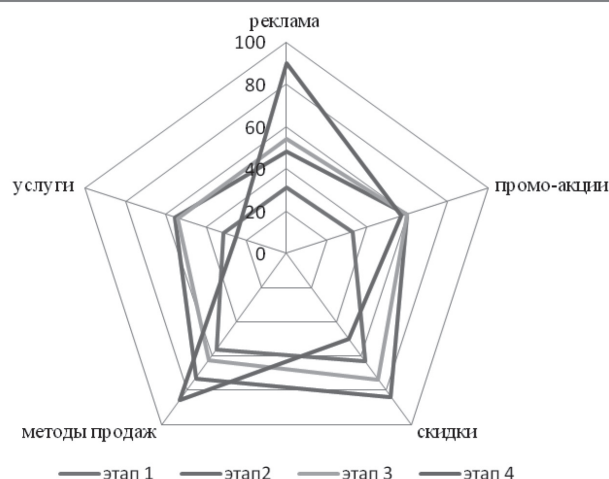


Рис.9. Профили методов продвижения, используемые аптечными организациями на разных стадиях жизненного цикла

/ С. Дагир, Е.Е. Чупандина // Вестник ВГУ, серия: химия. биология. фармацевтика. — 2016. — № 1. — С. 131–135.

5. Калужский М.Л. Четыре вида продвижения товара в маркетинге / М.Л. Калужский // Элитариум. — URL: <http://www.elitarium.ru/prodazhi-prodvizhenie-tovar-marketing-reklama-sponsorstvo-torgovlja/> (дата обращения: 10.04.2016).

6. Кисилёва, Л.Г. Стимулирование продаж в аптеке / Л.Г. Кисилёва // Российские аптеки. — 2003. — т № 12. — С. 28-35.

7. Моторина О. Энциклопедия промо акций для конечного потребителя / О. Моторина // ПоверБрандинг. — URL: <http://powerbranding.ru/trejd-marketing/consumer-promotion/> (дата обращения: 20.03.2016).

8. Пашутин С. Промоакции как инструмент удержания покупателей в аптеке / С. Пашутин // Фармацевтические ведомости. — 2007. — № 2. URL: <https://www.lawmix.ru/medlaw/13970/> (дата обращения: 15.04.2016).

9. Стевенс Р. Каналы продаж: самые эффективные виды и их анализ / Е. Венцеславович, П. Чеботаев, М. Букалова, А. Осипова, О. Бобриков // Журнал «Коммерческий директор»: профессиональный журнал коммерсанта. — 2015. — № 6. URL: <http://www.kom-dir.ru/article/630-kanaly-prodaj> (дата обращения: 15.04.2016).

*Воронежский государственный университет  
Чупандина Е. Е., заведующий кафедрой  
управления и экономики фармации и  
фармакогнозии*

*Тел.: +7(473)2-208-428*

*E-mail: chupandina@vsu.ru*

*Дагир Сали, Аспирант второго года обучения*

*Тел.: 89684540102*

*E-mail: sally.r.dagher@hotmail.com*

*Voronezh State University  
Chupandina E. E., Head of Department of Man-  
agement and Economics of Pharmacy and Pharma-  
cognosy*

*Ph.: +7(473)2-208-428*

*E-mail: chupandina@vsu.ru*

*Sali Dagir, PhD student at the second year of study*

*Ph.: 89684540102*

*E-mail: sally.r.dagher@hotmail.com*

---

---

## РЕЦЕНЗИЯ

---

---

### МИКРОЯДЕРНЫЙ ТЕСТ: ПРОШЛОЕ, НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

(Рецензия на монографию В.Н. Калаева, М.С. Нечаевой, Е.А. Калаевой  
«Микроядерный тест буккального эпителия ротовой полости человека»)

В настоящее время исследования, проводимые с помощью микроядерного теста в буккальном эпителии, активно развиваются и набирают популярность. В англоязычной литературе последних лет появилось значительное количество обзорных статей и экспериментальных работ по данной тематике. В России микроядерный тест используется широким кругом исследователей. Однако существует ряд вопросов и затруднений как теоретического, так и методического характера, которые нуждаются в глубоком всестороннем анализе, обсуждении и решении. Следует принять во внимание факт, что микроядерный тест слущивающихся эпителиоцитов ротовой полости позволяет проводить экспресс-оценку состояния генетической системы человека без использования инвазивных методов диагностики и использования дорогостоящего оборудования, при этом эффективно отражая последствия воздействия на организм тех или иных факторов. Это особенно актуально в эпоху антропогенного загрязнения, экологических катастроф, широкого использования генномодифицированных объектов и потенциально опасных технологий.

В связи с этим необходимо отметить своевременность выхода в свет монографии В.Н. Калаева, М.С. Нечаевой, Е.А. Калаевой «Микроядерный тест буккального эпителия ротовой полости человека», посвященной истории становления и развития, основам, проблемам и перспективам применения метода микроядерного теста в буккальном эпителии ротовой полости человека.

В книге проанализированы и систематизированы результаты собственных исследований и работы российских и зарубежных авторов, посвященные исследованию влияния различных факторов (антропогенного загрязнения окружающей среды, радиационного излучения, профессио-

нальных вредностей, климато-географических условий, полиморфизма различных генов, вредных привычек, спортивных тренировок, биологически активных добавок, психоэмоционального состояния, иммунологического статуса, заболеваний различной этиологии (особое внимание уделено проблеме злокачественных новообразований) и др.) на генетический гомеостаз человека с помощью микроядерного теста слизистой оболочки ротовой полости человека.

Уделено внимание проблеме стандартизации и унификации методики проведения микроядерного теста в буккальном эпителии человека. Авторами обобщены методические подходы ряда исследователей, работающих в данном направлении, представлены собственные воззрения и предложения (вариант стандартизации методики проведения анализа, перечень исследуемых аномалий ядра, для некоторых факторов установлены причинно-следственные связи между характером повреждающего воздействия и типом регистрируемых нарушений).

На основании суммирования собственных экспериментальных данных и опыта других ученых разработана схема, отражающая влияние различных факторов на кариологический статус человека.

Монография изложена современным, грамотным научным языком, хорошо оформлена, иллюстрирована цветными рисунками и схемами, содержит большое количество микрофотографий различных аномалий ядер клеток буккального эпителия. Книга представляет интерес для ученых, занимающихся исследованием генетического аппарата и гомеостаза организма человека, а также может быть использована как учебное пособие для студентов и аспирантов биологических и медицинских вузов.

Заведующий кафедрой биологии  
Воронежского государственного  
медицинского университета  
им. Н.Н. Бурденко

А.Н. Пашков

---

---

## ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

---

---

### ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Журнал «Вестник Воронежского государственного университета» принимает к публикации материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, оформленных в виде полных статей, кратких сообщений, а также обзоры (по согласованию с редакцией). Опубликованные материалы, а также материалы, представленные для публикации в других журналах, к рассмотрению не принимаются.

Полные статьи принимаются объемом до 20 страниц рукописи и до 6 рисунков, краткие статьи — до 5 страниц и до 4 рисунков.

Статья должна быть написана сжато, аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи авторам необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

1) текст статьи, в соответствии с нижеприведенными требованиями, подписанный всеми авторами, УДК, таблицы, рисунки и подписи к ним (в 2 экз.);

2) название статьи, аннотацию, ключевые слова, инициалы и фамилию авторов, место работы — на русском и английском языках (в 2 экз.);

3) файлы всех представляемых материалов на электронном носителе или по электронной почте редакции;

4) сведения об авторах: их должности, ученые степени, телефоны и адреса электронной почты (на русском и английском языках).

Статьи, направляемые в редакцию, подвергаются рецензированию и в случае положительной рецензии — научному и контрольному редактированию.

Статья, направленная автору на доработку, должна быть возвращена в исправленном виде (в 2 экз.) вместе с ее первоначальным вариантом в максимально короткие сроки. К переработанной рукописи необходимо приложить письмо от авторов, содержащее ответы на все замечания и поясняющее все изменения, сделанные в статье. Статья, задержанная на срок более трех месяцев или требующая повторной переработки, рассматривается как вновь поступившая.

Плата с авторов за публикацию статей не взимается.

### СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

Публикация полных статей, кратких сообщений и обзоров начинается с индекса УДК, затем следует заглавие статьи, инициалы и фамилии авторов, развернутые названия научных учреждений. Далее приводится дата поступления материала в редакцию, затем краткие аннотации и ключевые слова — на русском и английском языках.

Редколлегия рекомендует авторам структурировать представляемый материал, используя подзаголовки: ВВЕДЕНИЕ, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

В конце статьи помещается информация об авторах (место работы, фамилия, инициалы, должность, контактные данные — на русском и английском языках).

### ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ РУКОПИСИ

Текст статьи должен быть напечатан через полтора интервала на белой бумаге формата А4, с полями ~ 2,5 см с левой стороны, размер шрифта — 14 (Times New Roman Cyr).

Все страницы рукописи, включая список литературы, таблицы, подписи к рисункам, рисунки следует пронумеровать. Каждая таблица должна иметь тематический заголовок.

Уравнения, рисунки, таблицы и ссылки на литературу нумеруются в порядке их упоминания в тексте.

Рисунки прилагаются отдельно (в 2 экз.). Формат рисунка должен обеспечивать ясность передачи всех деталей. Надписи на рисунках даются на русском языке; размерность величин на осях координат обычно указывается через запятую (например, U, B; t, c). Подрисуночная подпись должна быть самодостаточной, без апелляции к тексту. На обратной стороне рисунка следует указать его номер, фамилию первого автора, пометить, если требуется, «верх» и «низ».

Полутоновые фотографии (используются только при крайней необходимости) представляются на белой глянцевой бумаге (в 2 экз.), ксерокопии не принимаются.

Ссылка на использованную литературу дается

в тексте цифрой в квадратных скобках. Если ссылка на литературу есть в таблице или подписи к рисунку, ей дается порядковый номер, соответствующий расположению данного материала в тексте статьи. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1-2003 Библиографическая запись. Библиографическое описание, ссылки располагаются в порядке цитирования.

Греческие буквы в тексте следует подчеркнуть красным карандашом, буквы латинского рукописного шрифта отмечать на полях. Во избежание ошибок нужно четко обозначить прописные и строчные буквы латинского, русского и греческого алфавитов, имеющие сходные начертания (*C, c; K, k; P, p; O, o; S, s; U, u; V, v* и т.д.), буквы *I(i)* и *J(j)*, букву *I* и римскую единицу *I*, а также арабскую цифру *1*, вертикальную черту *|* и штрих в индексах ( $a^1, a'$ ), латинское *l*(эль) и *e*(не эль). Прописные буквы подчеркиваются карандашом двумя черточками снизу, а строчные — сверху.

Химические и математические формулы и символы в тексте должны быть написаны четко и ясно. Необходимо избегать громоздких обозначений, применяя, например, дробные показатели степени вместо корней, а также  $\exp$  — для экспоненциальной зависимости. Химические соединения следует нумеровать римскими цифрами, математические уравнения — арабскими. Десятичные доли в цифрах отделяются точкой. Химические формулы и номенклатура должны быть лишены двусмысленности.

## ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ ЭЛЕКТРОННОЙ ВЕРСИИ

В состав электронной версии должны входить: файл, содержащий текст статьи и иллюстрации, и файлы, содержащие иллюстрации. Текст статьи должен быть набран шрифтом Times New Roman Суг, 14-й кегль, через 1,5 интервала.

К комплекту файлов должна быть приложена опись (возможно в виде файла) с указанием названия и версии текстового редактора, имен файлов, названия статьи, фамилий и инициалов авторов.

Основной текст статьи должен быть представлен в формате Microsoft Word (для серии Физика. Математика можно использовать редакторы Tex, LaTeX) с точным указанием версии редактора.

При подготовке графических объектов желательно использовать форматы TIFF, JPEG, BMP, WMF.

При подготовке файлов в растровом формате желательно придерживаться следующих требований: для сканирования штриховых рисунков — 600 dpi (точек на дюйм); для сканирования полутонных рисунков и фотографий не менее 300 dpi (точек на дюйм).

Графические файлы должны быть поименованы таким образом, чтобы было понятно, к какой статье они принадлежат и каким по порядку рисунком статьи они являются. Каждый файл должен содержать один рисунок.

Таблицы являются частью текста и не должны создаваться как графические объекты.



**ВЕСТНИК ВОРОНЕЖСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА  
СЕРИЯ: ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ФАРМАЦИЯ**

PROCEEDINGS OF VORONEZH STATE UNIVERSITY  
SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. PHARMACY

**УЧРЕДИТЕЛЬ:**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный университет»**

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА:**

Председатель – Д. А. Ендовицкий, д-р экон. наук, проф. Заместители председателя – Ю. А. Бубнов, д-р филос. наук, проф.; В. Н. Попов, д-р биол. наук, проф. Координатор – Н. М. Близняков, канд. физ.-мат. наук, доц.  
Члены совета: Э. К. Алгазинов, д-р физ.-мат. наук, проф.; В. Г. Артюхов, д-р биол. наук, проф.; В. Н. Глазьев, д-р ист. наук, проф.; А. Д. Баев, д-р физ.-мат. наук, проф.; А. С. Кравец, д-р филос. наук, проф.; А. А. Кретов, д-р филол. наук, проф.; А. Д. Савко, д-р геол.-минер. наук, проф.; Ю. Н. Стариков, д-р юрид. наук, проф.; В. Т. Титов, д-р филол. наук, проф.; В. В. Тулупов, д-р филол. наук, проф.; В. И. Федотов, д-р геогр. наук, проф.; А. И. Шашкин, д-р физ.-мат. наук, проф.

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ:**

Главный редактор – В. Г. Артюхов, д-р биол. наук, проф. Заместители главного редактора – В. Ф. Селеменов, д-р хим. наук, проф.; А. И. Сливкин, д-р фарм. наук, проф. Ответственный секретарь – М. Г. Холявка, канд. биол. наук.  
Члены редколлегии: В. А. Быков, академик РАМН и РАСХН (РУДН, ВИЛАР, г. Москва); О. В. Бобрешова, д-р хим. наук, проф.; В. И. Васильева, д-р хим. наук, доц.; Г. А. Вашанов, д-р биол. наук, проф.; В. И. Дейнека, д-р хим. наук, проф. (НИУ БелГУ, г. Белгород); А. Т. Епринцев, д-р биол. наук, проф.; И. Э. Есауленко, д-р мед. наук, проф. (ВГМА); А. М. Земсков, д-р мед. наук, проф. (ВГМА); А. У. Игамбердиев, д-р биол. наук, проф. Университета Ньюфаундленда (г. Сент-Джонс, Канада); И. Я. Миттова, д-р хим. наук, проф.; В. А. Николаевский, д-р мед. наук, проф.; А. Н. Пашков, д-р биол. наук, проф. (ВГМА); В. Н. Попов, д-р биол. наук, проф.; Т. Н. Попова, д-р биол. наук, проф.; Ф. Рёсснер, Почетный доктор ВГУ, проф. (Ольденбургский ун-т им. К. Осецкого, Германия); И. А. Самылина, д-р фарм. наук, проф., член-корр. РАМН (Первый МГМУ им. И. М. Сеченова, г. Москва); В. Н. Семенов, д-р хим. наук, проф.; А. М. Ховив, д-р физ.-мат. наук, д-р хим. наук, проф.; Г. В. Шаталов, д-р хим. наук, проф.; Д. И. Щеглов, д-р биол. наук, проф.; Е. Е. Чупандина, д-р фарм. наук, доц.

Журнал зарегистрирован Федеральной службой по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия: Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-19719 от 07 апреля 2005 г.

Журнал включен в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук, утвержденный ВАК

Адрес редакции: 394006, г. Воронеж, Университетская пл., 1

Воронежский государственный университет

Редакция журнала «Вестник ВГУ».

Раздел «Химия».

E-mail: [vestnikvsu@gmail.com](mailto:vestnikvsu@gmail.com); тел.: (473) 220-89-32

Раздел «Биология».

E-mail: [vestnic\\_biology@mail.ru](mailto:vestnic_biology@mail.ru); тел.: (473) 220-89-81

Раздел «Фармация».

E-mail: [slivkin@pharm.vsu.ru](mailto:slivkin@pharm.vsu.ru); тел.: (473) 255-47-76