

ISSN 1816-9775 (Print)
ISSN 2541-8971 (Online)

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия: Химия. Биология. Экология

2024

Том 24

Выпуск 4



IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY



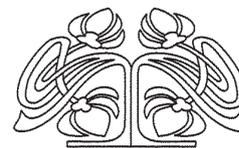
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918, «Ученых записок СГУ» 1923–1962,
«Известий Саратовского университета. Новая серия» 2001–2004



Научный журнал
2024 Том 24

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Данилина Т. Г., Сярдина А. В., Тимонова Е. Р., Неврюева Н. В., Смирнова Т. Д. Перенос энергии возбуждения в комплексах европия с доксидциклином в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ и наночастиц серебра 364

Мещерякова А. А., Борисова С. В., Константинова Е. А., Видлацкая Д. В., Бурыгин Г. Л., Сорокин В. В. Некоторые цианозамещённые спиросочленённые пиразолины и пирролидины, обладающие антимикробной активностью 374

Лаврентьева О. В., Гаркушин И. К., Никитина А. С. Расчет удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF 380

Общицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., Швецова Е. Ю., Захаревич А. М. Прививочная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на облученную пленку полиэтилена и оценка прочностных характеристик привитых сополимеров 392

Аверина А. И., Каширин Н. В., Сидоров Р. В., Ходатаева Т. С. Влияние фактора времени на адгезионные и электроповерхностные свойства проводника и диэлектрика после плазмохимической активации поверхности 402

Биология

Ефименко С. Ф., Пархоменко А. С., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кулисева Ю. И., Кашин А. С. Результаты мониторинга реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области 415

Поверенный Н. М., Аникин В. В. Филогеографическая характеристика скорпионов рода *Mesobuthus* Vachon, 1950 430

Семячкина-Глушковская О. В., Саранцева Е. И., Искра Т. Д. Фотостимуляция как метод терапии контузии спинного мозга во время сна и бодрствования 439

Ревин В. В., Парчайкина М. В., Чудайкина Е. В., Ревина Э. С., Молчанов И. Д., Симакова М. А., Заварыкина А. В., Грунюшкин И. П., Девяткин А. А. Исследование влияния различных физиологически активных веществ на изменение липидного состава и фосфолипидной активности поврежденных соматических нервов 448

Вохминцев А. П. Эктацитометрия: определение характеристик эритроцитов жителей ХМАО-Югры на фоне употребления природного цеолита 461

Экология

Васюков В. М. О статусе популяций растений юга Среднего Поволжья (Россия) из Приложений «Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения» 473

Журнал «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия "Химия. Биология. Экология"» зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г. Учредитель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (категория К2, специальности: 1.4.2; 1.4.3; 1.4.4; 1.5.2; 1.5.9; 1.5.12; 1.5.14; 1.5.15).

Журнал входит в Международную базу данных DOAJ

Подписной индекс издания 36013. Подписку на печатные издания можно оформить в интернет-каталоге ГК «Урал-Пресс» (ural-press.ru). Журнал выходит 4 раза в год. Цена свободная.

Электронная версия находится в открытом доступе (ichbe.sgu.ru)

Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

Редактор

Митенева Елена Анатольевна

Редактор-стилист

Агафонов Андрей Петрович

Верстка

Пермяков Алексей Сергеевич

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Трубникова Татьяна Александровна

В оформлении издания использованы работы художника Соколова Дмитрия Валерьевича (13.11.1940–20.11.2023)

Адрес учредителя, издателя

и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: +7(845-2)51-29-94, 51-45-49, 52-26-89

E-mail: publ@sgu.ru, izdat@sgu.ru

Подписано в печать 18.12.2024.

Подписано в свет 25.12.2024.

Выход в свет 25.12.2024.

Формат 60 × 84 1/8.

Усл. печ. л. 13,95 (15,0).

Тираж 100 экз. Заказ 148-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2024



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике (биологические науки), ботанике, зоологии, экологии, (по отраслям) (биологические науки), энтомологии.

Объем публикуемой статьи не должен превышать 16 страниц в формате MS Word для Windows.

Статья должна быть оформлена строго в соответствии с требованиями журнала и тщательно отредактирована.

Для публикации статьи автору необходимо представить в редакцию следующие материалы и документы:

- текст статьи в электронном виде;
- два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

- на русском языке: индекс УДК, название статьи, имена, отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность, место работы/учебы (структурное подразделение, организация, почтовый адрес), город, страна, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и источники финансирования работы (если есть), список литературы;

- на английском языке: название статьи, имена (полностью), отчества и фамилии авторов, сведения об авторах (ORCID, место работы/учебы (организация, почтовый адрес организации), e-mail); аннотация, ключевые слова, благодарности и источники финансирования работы (если есть).

Требования к аннотации и библиографическому списку:

- аннотация не должна содержать сложных формул, ссылок на список литературы, по содержанию повторять название статьи, быть насыщена общими словами, не излагающими сути исследования; оптимальный объем 150–200 слов;

- в списке литературы должны быть указаны только процитированные в статье работы; ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <https://www.ichbe.sgu.ru/ru/ru/dlya-avtorov>.

Датой поступления статьи считается дата поступления ее окончательного варианта. Возвращенная на доработку статья должна быть прислана в редакцию не позднее чем через 3 месяца. Возвращение статьи на доработку не означает, что статья будет опубликована, после переработки она вновь будет рецензироваться. Материалы, отклоненные редколлегией, не возвращаются.

Адреса для переписки с редколлегией серии: ichbe-sgu@yandex.ru; 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология». Website: <https://ichbe.sgu.ru>

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

Danilina T. G., Syardina A. V., Timonova E. R., Nevryueva N. V., Smirnova T. D. Excitation energy transfer in europium complexes with doxycycline in the presence of surfactant micelles and silver nanoparticles 364

Meshcheryakova A. A., Borisova S. V., Konstantinova E. A., Vidlatskaya D. V., Burygin G. L., Sorokin V. V. Some cyano-substituted spiro-linked pyrazolines and pyrrolidines with antimicrobial activity 374

Laurenteva O. V., Garkushin I. K., Nikitina A. S. Methods for calculating specific electrical conductivity of the LiF+NaF mixtures melt 380

Obshitser A. S., Bayburdov T. A., Shmakov S. L., Shvetsova E. Y., Zakharevich A. M. Graft polymerization of methacrylic and acrylic acids on preirradiated polyethylene film and evaluation of strength characteristics of graft copolymers 392

Averina A. I., Kashirin N. V., Sidorov R. V., Khodataeva T. S. Influence of time factor on adhesion and electrochemical properties of conductor and dielectric after plasma chemical activation of surface 402

Biology

Efimenko S. F., Parkhomenko A. S., Shilova I. V., Grebenuk L. V., Kuliseva Yu. I., Kashin A. S. Results of monitoring of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region 415

Poverennyi N. M., Anikin V. V. Phylogeographic characterization of scorpions of the genus *Mesobuthus* Vachon, 1950 430

Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Saranceva E. I., Iskra T. D. Photostimulation as a therapy method for spinal cord contusion while asleep and awake 439

Revin V. V., Parchaykina M. V., Chudaikina E. V., Revina E. S., Molchanov I. D., Simakova M. A., Zavarykina A. V., Grunuyshkin I. P., Devyatkin A. A. Study of the influence of various physiologically active substances on changes in the lipid composition and phospholipase activity of damaged somatic nerves 448

Vokhmintsev A. P. Ektacytometry: Characterization of erythrocytes of residents of KhMAO-Yugra treated with natural zeolites 461

Ecology

Vasjukov V. M. On the status of plant populations in the South of the Middle Volga region (Russia) from the Annexes of the "Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora" 473



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ. СЕРИЯ:
ХИМИЯ. БИОЛОГИЯ. ЭКОЛОГИЯ»**

Главный редактор

Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Глинская Елена Владимировна, кандидат биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)

Богатырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия)

Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Москва, Россия)

Гулий Ольга Ивановна, доктор биологических наук, профессор, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Дубатовол Владимир Викторович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Новосибирск, Россия)

Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия),

Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)

Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки Республики Башкортостан, академик РАЕН (Уфа, Россия)

Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)

Ларионова Дарья Анатольевна, кандидат химических наук (Гент, Бельгия)

Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)

Мисра Прадумна Кумар, PhD (Бхопал, Индия)

Монахова Юлия Борисовна, доктор химических наук (Аахен, Германия)

Мостовский Михаил Борисович, доктор биологических наук (Тель-Авив, Израиль; Питермаритцбург, ЮАР)

Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник (Саратов, Россия)

Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)

Шанцер Иван Алексеевич, доктор биологических наук, главный научный сотрудник (Москва, Россия)

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)

Шихалиев Хидмет Сафарович, доктор химических наук, профессор (Воронеж, Россия)

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Саратов, Россия)

Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия),

Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
"IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY.
CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY"**

Editor-in-Chief – Irina Yu. Goryacheva (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Executive Secretary – Elena V. Glinskay (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)

Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)

Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)

Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)

Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)

Olga I. Guliy (Saratov, Russia)

Vladimir V. Dubatolov (Novosibirsk, Russia)

Lev A. Dykman (Saratov, Russia)

Alevtina Yu. Egorova (Saratov, Russia)

Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)

Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Dariya A. Larionova (Ghent, Belgium)

Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Pradyumna Kumar Mishra (Bhopal, India)

Yuliya B. Monakhova (Aachen, Germany)

Mikhail B. Mostovski (Tel Aviv, Israel;

Pietermaritzburg, South African Republic)

Michail L. Oparin (Saratov, Russia)

Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Ivan A. Shanzer (Moscow, Russia)

Anna B. Shipovskaya (Saratov, Russia)

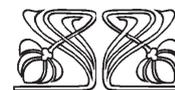
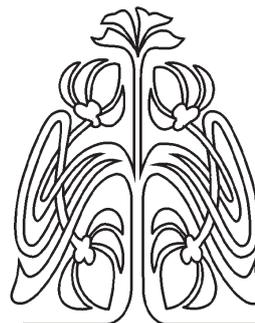
Khidmet S. Shikhaliev (Voronezh, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

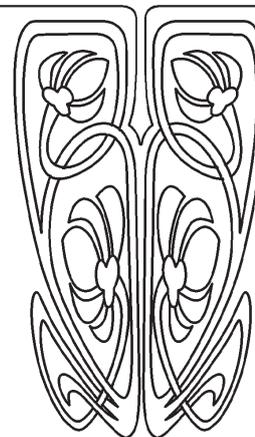
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)

Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)

Vladimir M. Zakharov (Moscow, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**





ХИМИЯ

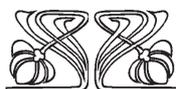
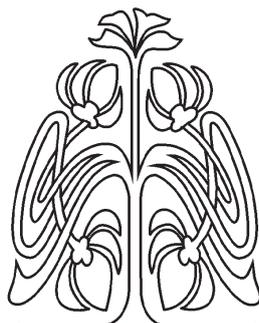
Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 364–373

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 364–373

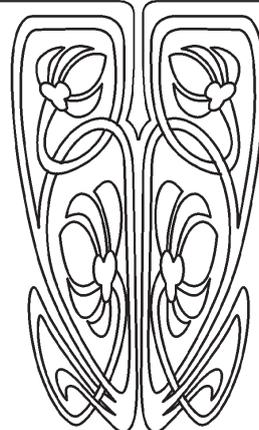
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-364-373>

EDN: DQGJAQ



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Научная статья
УДК 543.426

Перенос энергии возбуждения в комплексах европия с доксициклином в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ и наночастиц серебра

Т. Г. Данилина¹, А. В. Сярдина¹, Е. Р. Тимонова¹,
Н. В. Неврюева², Т. Д. Смирнова¹✉

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Б. Казачья, д. 112

Данилина Татьяна Григорьевна, кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, danilina.tatyana.a@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7956-2716>

Сярдина Алина Владимировна, студент Института химии, syardinaa@mail.ru, <http://orcid.org/0009-0003-7060-4969>

Тимонова Екатерина Романовна, студент Института химии, ekaterinatimonova8491@gmail.com, <http://orcid.org/0009-0009-4068-2070>

Неврюева Наталья Владимировна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии, natasha.k.83@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3457-1317>

Смирнова Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, smirnovatd@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Аннотация. Доксициклин относится к антибиотикам тетрациклинового ряда с широким спектром действия, используется для лечения инфекций у людей, в ветеринарии – в качестве препаратов профилактического действия, стимуляторов роста. По этой причине остаточные количества антибиотиков в молоке, мясе и других продуктах питания могут вызывать резистентность, развитие аллергии. В этой связи требуется постоянный контроль остаточных содержаний тетрациклинов в пищевых продуктах, объектах окружающей среды, биологических жидкостях. Целью настоящей работы явилось изучение влияния сферических наночастиц серебра и мицелл поверхностно-активных веществ на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплексов ионов европия с доксициклином и разработка нового чувствительного и простого способа флуориметрического определения доксициклина в растворах. В результате одновременного воздействия энергии внешнего источника возбуждения и поверхностного плазмонно-



го резонанса наночастиц серебра на доксициклин происходит возрастание интенсивности его флуоресценции. Вероятность перехода лиганда в возбужденное состояние значительно возрастает, что способствует наиболее эффективной реализации внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в комплексе Eu^{3+} с доксициклином. Нами показано, что в присутствии наночастиц серебра и ионов Eu^{3+} интенсивность флуоресценции аналитической системы, содержащей доксициклин, возрастает в 125 раз. В присутствии неионогенного поверхностно-активного вещества Твин-80 сигнал сенсibilизированной флуоресценции хелата Eu^{3+} с доксициклином увеличивается более, чем в 19 раз. Солюбилизация компонентов аналитической реакции в мицеллы поверхностно-активных веществ способствует изменению их протолитических свойств, дегидратации, увеличению устойчивости комплексов, эффективности внутримолекулярного переноса энергии. При совместном присутствии мицелл поверхностно-активного вещества Твин-80 и наночастиц серебра наблюдается дополнительное увеличение интенсивности флуоресценции хелата иона металла с доксициклином в 27 раз. На основании проведенных исследований предложен способ флуориметрического определения доксициклина с использованием мицелл Твин-80, нанокластеров серебра и ионов Eu^{3+} в природной воде. Диапазон определяемых концентраций $1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ М, предел обнаружения (ПрО) $6.0 \cdot 10^{-8}$ М (3 σ). Правильность определения контролировали методом «введено–найдено».

Ключевые слова: перенос энергии возбуждения, люминесценция, ионы европия, доксициклин, наночастицы серебра

Для цитирования: Данилина Т. Г., Сярдина А. В., Тимонова Е. Р., Неврюева Н. В., Смирнова Т. Д. Перенос энергии возбуждения в комплексах европия с доксициклином в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ и наночастиц серебра // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 364–373. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-364-373>, EDN: DQGJAQ

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Excitation energy transfer in europium complexes with doxycycline in the presence of surfactant micelles and silver nanoparticles

T. G. Danilina¹, A. V. Syardina¹, E. R. Timonova¹, N. V. Nevryueva², T. D. Smirnova¹✉

¹ Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

² V. I. Razumovsky Saratov State Medical University, 112 Bolshaya Kazachiya St., Saratov 410012, Russia

Tatyana G. Danilina, danilina.tatyana.a@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7956-2716>

Alina V. Syardina, syardinaa@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0003-7060-4969>

Ekaterina R. Timonova, ekaterinatimonova8491@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0009-4068-2070>

Natalya V. Nevryueva, natasha.k.83@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3457-1317>

Tatyana D. Smirnova, smirnovatd@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3391-1092>

Abstract. Doxycycline is a broad-spectrum tetracycline antibiotic used to treat infections in humans and in veterinary medicine as a prophylactic drug and growth stimulant. For this reason, residual amounts of antibiotics in milk, meat and other food products can cause resistance and the development of allergies. In this regard, constant monitoring of residual contents of tetracyclines in food products, environmental objects, and biological fluids is required. The purpose of this work was to study the effect of spherical silver nanoparticles and surfactant micelles on the intensity of sensitized fluorescence of europium ion complexes with doxycycline and to develop a new sensitive and simple method for the fluorimetric determination of doxycycline in solutions. As a result of the simultaneous influence of the energy of an external excitation source and the surface plasmon resonance of silver nanoparticles on doxycycline, the intensity of its fluorescence increases. The probability of the ligand transition to the excited state increases significantly, which contributes to the most efficient implementation of intramolecular excitation energy transfer in the Eu^{3+} complex with doxycycline. We have shown that in the presence of silver nanoparticles and Eu^{3+} ions, the fluorescence intensity of an analytical system containing doxycycline increases 125 times. In the presence of the nonionic surfactant Tween-80, the sensitized fluorescence signal of the Eu^{3+} chelate with doxycycline increases by more than 19 times. Solubilization of the components of the analytical reaction into micelles of surfactants helps to change their protolytic properties, dehydration, increase the stability of the complexes, and the efficiency of intramolecular energy transfer. In the combined presence of Tween-80 surfactant micelles and silver nanoparticles, an additional 27-fold increase in the fluorescence intensity of the metal ion chelate with doxycycline is observed. Based on the conducted research, a method for the fluorimetric determination of doxycycline using Tween-80 micelles, silver nanoclusters and Eu^{3+} ions in natural water has been proposed. The range of detectable concentrations is $1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ M, detection limit (Limit of Detection) $6.0 \cdot 10^{-8}$ M (3 σ). The correctness of the definition has been controlled by the “entered–found” method.

Keywords: excitation energy transfer, luminescence, europium ions, doxycycline, silver nanoparticles

For citation: Danilina T. G., Syardina A. V., Timonova E. R., Nevryueva N. V., Smirnova T. D. Excitation energy transfer in europium complexes with doxycycline in the presence of surfactant micelles and silver nanoparticles. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 364–373 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-364-373>, EDN: DQGJAQ

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



Введение

Доксициклин относится к антибиотикам тетрациклинового ряда с широким спектром действия, высокой антимикробной активностью в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, широко используется для лечения инфекций у людей, а также в ветеринарии, животноводстве, рыбоводстве – в качестве препаратов профилактического действия и стимуляторов роста. В сложившейся ситуации остаточные количества антибиотиков могут содержаться в молоке, мясе и других продуктах питания человека, объектах окружающей среды. Употребление продуктов, содержащих антимикробные препараты, может быть причиной развития резистентности к антибиотикам, снижения эффективности применения лекарственных препаратов этой группы, развития аллергических заболеваний. В этой связи требуется постоянный контроль остаточных содержаний тетрациклинов в сыворотке крови, моче, молоке, мясе, рыбе, яйцах и др. Для обеспечения безопасности пищевых продуктов Европейской комиссией в 2010 г. установлена предельно допустимая концентрация препаратов тетрациклиновой группы в мышцах и почках быка на уровне 100–600 мкг/кг [1].

В литературе предложены методы контроля содержания антибиотиков в объектах самого разного происхождения. Наиболее часто для обнаружения следовых количеств тетрациклинов в пищевых продуктах используется высокоэффективная жидкостная хроматография с различными детекторами: масс-спектрометрическими, флуоресцентными, УФ-детекторами и электрохимическими [2–5]. Люминесцентный метод определения биологически активных веществ в настоящее время является наиболее простым, доступным, высокочувствительным с возможностью совершенствования метрологических характеристик известных способов путем применения последних достижений нанотехнологий. Для усиления аналитического сигнала во флуориметрическом методе широко используется перенос энергии возбуждения в комплексах производных тетрациклинов с ионами редкоземельных металлов в присутствии мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6–10]. Солюбилизация компонентов аналитической реакции в мицеллы ПАВ способствует изменению их протолитических свойств, дегидратации, увеличению устойчивости комплексов, эффективности внутримолекулярного переноса

энергии. Влияние твердых наноматериалов (наночастиц благородных металлов) на эффективность внутримолекулярного переноса энергии в комплексах определяется взаимным расположением спектров поверхностного плазмонного резонанса наночастиц и флуоресценции исследуемого флуорофора [11–16].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния наночастиц серебра и мицелл поверхностно-активных веществ при совместном присутствии на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции комплекса ионов Eu^{3+} с доксициклином и разработка нового способа флуориметрического определения доксициклина в растворах.

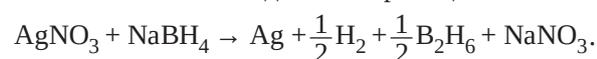
Материалы и методы

Реагенты. Доксициклин гиклат (Fengchen group CO., LTD) содержал не менее 99% основного вещества; цетилпиридиний хлорид, Тритон X-100 (Sigma), Бридж 35 (Acros), натрия додецилсульфат (AppliChem) с содержанием основного вещества не менее 99%; хлорид Eu^{3+} шестиводный (Acros Organics), содержание основного вещества не менее 99%.

Аппаратура. Спектры флуоресценции регистрировали при помощи спектрофлуориметра CM 2203 фирмы ЗАО «SOLAR» с источником возбуждения – импульсной ксеноновой лампой. Ширина дифракционной щели возбуждения 10 нм, флуоресценции 5 нм. Скорость регистрации спектров 75 нм/мин. Измерения проводили в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрировали под углом 90° к возбуждающему свету. Оптическую плотность растворов и электронные спектры поглощения в видимой и УФ-области спектра измеряли на спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu), кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см (Shimadzu).

Значение pH контролировали на pH-метре (pH-673 M) со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Синтез наночастиц серебра осуществляли борогидридным методом [17]. Цитрат стабилизированные наночастицы получают восстановлением нитрата серебра борогидридом натрия в соответствии с методикой по реакции:



Методика синтеза: 1 мл водного раствора AgNO_3 (10 мМ) и 1 мл цитрата (500 мМ) добавляют к 47 мл H_2O при перемешивании. После



инкубирования в течение 10 мин при комнатной температуре добавляли 600 мкл свежеприготовленного NaBH_4 (10 мМ) при интенсивном перемешивании. Реакция восстановления продолжалась в течение 30 мин, затем раствор убрали в холодильник на 10 ч, чтобы обеспечить завершение роста наночастиц. Полученный раствор наночастиц серебра имеет ярко-желтый цвет. Концентрацию наночастиц (моль/л) рассчитывали по формуле [18]:

$$C = \frac{N}{N_A V}; N = \frac{3m}{4\pi r^3 \rho},$$

где N – число частиц в растворе; $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, моль $^{-1}$ – постоянная Авогадро, V – объем раствора, л; m – масса серебра в растворе ($m = 0.0535$ г); r – радиус наночастиц, см; $\rho = 10.5$ г/см 3 – плотность серебра.

Методика отличается простотой и возможностью получения наночастиц определенного размера. В качестве стабилизатора коллоидного раствора использовали цитрат-ион, который адсорбируется на поверхности наночастиц и позволяет контролировать их размер. По данным просвечивающей электронной микроскопии, наночастицы имели сферическую форму и относительно узкий диапазон распределения по размерам со средним диаметром 7 ± 2 нм, ζ -потенциал -30 мВ, который свидетельствует о достаточно высокой стабильности зольей. Нами установлено, что в течение двух недель характеристики наночастиц оставались без изменений. Спектры поглощения синтезированных наночастиц (AgNp) содержали полосу поверхностного плазмонного резонанса (ППР) при $\lambda = 410$ нм.

Результаты и их обсуждение

Спектральные свойства доксициклина. Спектр поглощения доксициклина (ДЦ) характеризуется двумя максимумами в УФ-области $\lambda = 280$ и $\lambda = 350$ нм, что соответствует литературным данным [19] и объясняется присутствием в молекуле двух хромофоров (рис. 1). Первый хромофор включает кольцо, которое содержит протонированную диметиламиногруппу, гидроксильную, карбамидную группы и хиноидный кислород. Сопряженная π -система хромофора невелика и ему соответствует полоса с коротковолновым максимумом. Второй хромофор включает три кольца и протяженную π -систему, которая характеризуется полосой с длинноволновым максимумом.

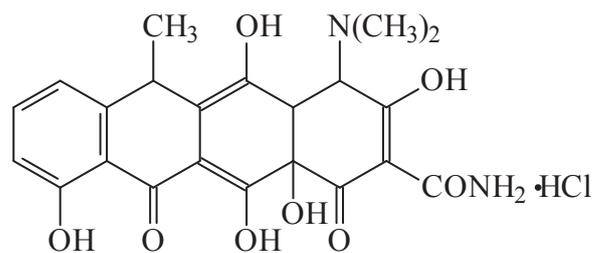


Рис. 1. Формула доксициклина

Fig. 1. Doxycycline formula

Спектру возбуждения доксициклина соответствует длина волны $\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм, позволяющая констатировать незначительные флуоресцентные свойства антибиотика.

Взаимодействие доксициклина с ионами европия. Доксициклин образует в слабощелочных растворах комплекс с ионами Eu^{3+} , который характеризуется переносом электронной энергии возбуждения и сенсibilизированной флуоресценцией. Согласно классической теории Декстера, более высокое расположение и близость триплетных уровней лиганда и резонансных уровней энергии иона металла является определяющим фактором эффективного переноса энергии. Для ионов Eu^{3+} условие переноса энергии с триплетного доксициклина ($18100\text{--}20300$ см $^{-1}$) на его резонансный уровень (17260 см $^{-1}$) соблюдается и в результате в спектрах флуоресценции системы Eu^{3+} – ДЦ наблюдается сенсibilизированная люминесценция иона металла с $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм, интенсивность которой превышает на порядок собственную флуоресценцию доксициклина [20].

Влияние наночастиц серебра на флуоресцентные свойства доксициклина и его комплекса с ионами европия. Особенности использования твердых нанообъектов в разработке новых подходов флуориметрического определения биологически активных веществ связаны с их непосредственным участием в процессе переноса энергии, высокими значениями коэффициентов экстинкции, легко варьируемыми оптическими характеристиками, зависящими от размера наночастиц, и окружением поверхностного слоя наночастиц. Доксициклин обладает невысокой интенсивностью флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 525$ нм). Наночастицы серебра могут оказывать на флуоресценцию доксициклина влияние, заключающееся в увеличении эмиссионных свойств в результате межмолекулярного переноса энергии возбуждения от наночастиц к органической молекуле ввиду значительного перекрытия



спектра поверхностного плазмонного резонанса наночастиц и спектров поглощения антибиотика (рис. 2) [1, 2]. Однако нами установлено, что возрастание флуоресценции флуорофора не наблюдалось, по-видимому, в связи со значительным расстоянием между донором и акцептором и экранированием поверхности наночастиц стабилизатором. С целью сокращения расстояния и сенсibilизации доксициклина поверхность наночастиц серебра модифицировали ионами европия. Образующийся на поверхности нанообъекта хелат Eu^{3+} с доксициклином характеризуется переносом энергии с триплетного уровня лиганда на излучатель-

ные уровни иона металла с последующей его флуоресценцией ($\lambda_{\text{фл}} = 615 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{возб}} = 390 \text{ нм}$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^5\text{F}_2$ переход), который сопровождается синергетическим увеличением сигнала флуоресценции в 125 раз (рис. 3). Такое возрастание интенсивности является результатом совместного воздействия энергии внешнего источника возбуждения и поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра на доксициклин. При этом вероятность перехода лиганда в возбужденное состояние значительно возрастает, что способствует наиболее эффективной реализации внутримолекулярного переноса энергии возбуждения.

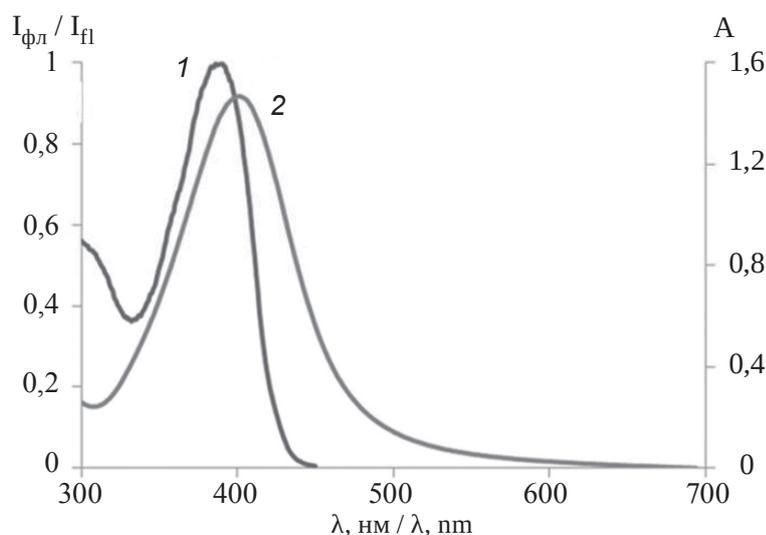


Рис. 2. Спектры возбуждения доксициклина (1) и ППР наночастиц серебра (2). $C_{\text{НЧС}} = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{ДЦ}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

Fig. 2. Excitation spectra of doxycycline (1) and SPR spectra of silver nanoparticles (2). $C_{\text{SNP}} = 3.3 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $C_{\text{DC}} = 1.0 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

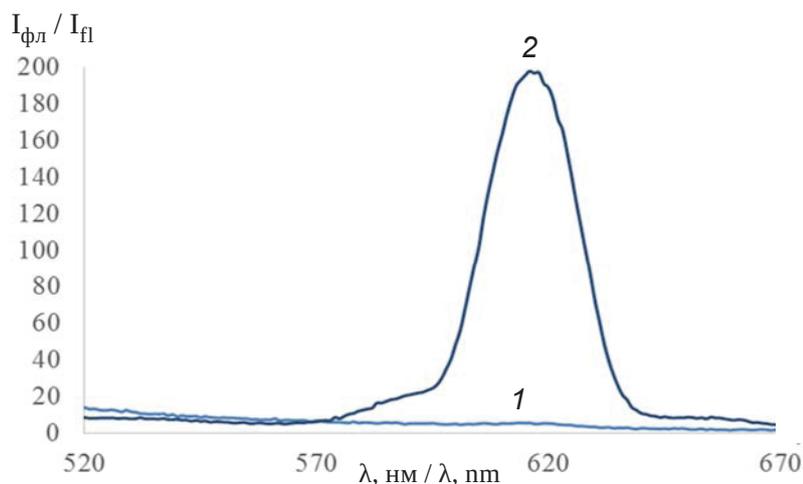


Рис. 3. Спектр флуоресценции ДЦ (1) и комплекса Eu^{3+} -ДЦ (2) в присутствии наночастиц серебра. $C_{\text{ДЦ}} = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{AgNP}} = 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, $\lambda_{\text{возб}} = 390 \text{ нм}$, pH 8

Fig. 3. Fluorescence spectrum of DC (1) and the Eu^{3+} -DC complex (2) in the presence of silver nanoparticles. $C_{\text{DC}} = 5.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$, $C_{\text{Eu}^{3+}} = 2.5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, $C_{\text{AgNP}} = 1.0 \cdot 10^{-8} \text{ М}$, $\lambda_{\text{ex}} = 390 \text{ нм}$, pH 8



Влияние мицелл ПАВ на флуоресцентные свойства доксициклина и его комплекса с ионами европия. Еще одним фактором, способствующим увеличению интенсивности флуоресценции во флуоресцентном анализе, является использование жидких наносистем – мицелл поверхностно-активных веществ. Солюбилизация компонентов аналитической реакции способствует дегидратации, а значит и изменению протолитических свойств лиганда, увеличению устойчивости комплексов, эффективности переноса энергии, сближению компонентов реакции. Нами показано, что в присутствии мицелл неионогенных, катионных и анионных ПАВ собственная флуоресценция доксициклина изменяется незначительно и зависит от состояния флуорофора в растворе и его гидрофобности. Известно, что высокая гидрофильность тетрациклинов ($\log P = -1.3 \div -0.6$) не способствует их солюбилизации.

Нами установлено, что влияние мицелл поверхностно-активных веществ на интенсивность флуоресценции комплекса доксициклина с ионами европия зависит от природы мицелл и кислотности среды. В кислой среде комплексообразование выражено слабо, поэтому флуоресценция в присутствии мицелл хлорида цетилпиридиния увеличивается в кислой среде незначительно и возрастает в 2.6 раза в щелочной среде. Добавки мицелл анионного додецилсульфата натрия к растворам комплекса сопровождалось ростом сигнала в 5.4 раза.

В качестве неионогенных поверхностно-активных веществ использовались Тритон X-100 (содержащий, помимо гидрофильных остатков оксида этилена, гидрофобный 4-третоктилфенол) и оксиэтилированный сложный моноэфир жирных кислот Твин-80. В присутствии мицелл Тритон X-100 максимальное увеличение эмиссии комплекса в 13 раз установлено при pH 7. В более щелочной среде отмечено тушение флуоресценции. В среде мицелл Твин-80 наблюдался рост интенсивности сенсibilизированной флуоресценции в 19 раза при pH 8. В более щелочной и кислой средах люминесценция хелата Eu^{3+} с доксициклином уменьшалась.

Совместное влияние мицелл ПАВ и наночастиц серебра на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции. Нами установлено, что в присутствии мицелл неионогенных ПАВ – Твин-80 и Тритон X-100 в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-2}$ М происходит модификация поверхности наночастиц серебра, о чем свидетельствует уменьшение ξ -потенциала до -10 мВ и увеличение среднего диаметра наночастиц серебра. Модификация поверхности наночастиц неионогенными поверхностно-активными веществами сопровождалась ростом интенсивности сенсibilизированной флуоресценции. В присутствии наночастиц серебра, модифицированных Твин-80, наблюдалось максимальное увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции комплекса Eu^{3+} -ДЦ в 27 раз (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Отношение интенсивностей сенсibilизированной флуоресценции хелата европия с доксициклином в присутствии и в отсутствие AgNp и мицелл ПАВ
Ratio of sensitized fluorescence intensities of europium chelate with doxycycline in the presence and absence of AgNp and surfactant micelles

Интенсивность флуоресценции / Fluorescence intensity	Eu^{3+} -ДЦ / Eu^{3+} -DC	Eu^{3+} -ДЦ- AgNp-ЦПХ / Eu^{3+} -DC- AgNp-CPH	Eu^{3+} -ДЦ- AgNp-ДДС / Eu^{3+} -DC- AgNp-DDS	Eu^{3+} -ДЦ- AgNp- Тритон X-100 / Eu^{3+} -DC- AgNp- Triton X-100	Eu^{3+} -ДЦ- AgNp- Твин-80 / Eu^{3+} -DC- AgNp- Twin-80
$I_{\text{фл}} / I_{\text{ф}}$	25	17	37	433	677
$I_{\text{Eu}^{3+}\text{-ДЦ-AgNp-ПАВ}} / I_{\text{Eu}^{3+}\text{-ДЦ}}$ $I_{\text{Eu}^{3+}\text{-DC-AgNp-SAS}} / I_{\text{Eu}^{3+}\text{-DC}}$	1	0.7	1.5	17.0	27.0

Найдены оптимальные условия получения максимального сигнала сенсibilизированной флуоресценции ионов Eu^{3+} в системе Eu^{3+} -ДЦ- Твин-80-AgNp (табл. 2). На основании проведенных исследований предложен флуориметрический способ определения доксициклина с помощью аналитической системы Eu^{3+} -AgNp-Твин-80. Некоторые химико-аналитические характеристики представлены в табл. 3.

Построение градуировочного графика: в шесть пробирок вносят 1.0 мл буферного раствора pH 8–9, 0.2–0.8 мл $1.0 \cdot 10^{-6}$ – $1.0 \cdot 10^{-4}$ М доксициклина, 0.4 мл $1.0 \cdot 10^{-3}$ М раствора соли Eu^{3+} , 0.4 мл 0.1 М Твин-80 $1.0 \cdot 10^{-2}$ М и 0.4 мл $3.3 \cdot 10^{-7}$ М раствора наночастиц серебра, буферный раствор до общего объема 4,0 мл, измеряют интенсивность флуоресценции ($\lambda_{\text{возб}} = 390$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 615$ нм). Измеренные значения используют для построения градуировочного графика.



Таблица 2 / Table 2

Оптимальные условия получения максимального сигнала сенсibilизированной флуоресценции ионов европия
Optimal conditions for obtaining the maximum signal of sensitized fluorescence of europium ions

$C_{Eu^{3+}}$, М	C_{AgNp} , М	$C_{Tvin-80}$, М	pH	$\lambda_{возб}$, нм	$\lambda_{фл}$, нм
$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	8–9	390	615

Таблица 3 / Table 3

Химико-аналитические характеристики флуориметрического способа определения доксициклина
Chemical and analytical characteristics of some fluorimetric methods for determining doxycycline

Аналитическая система / Analytical system	Диапазон определяемых концентраций, М / Range of determined concentrations	pH	R ²	Уравнение градуировочного графика / Calibration graph equation	ПрО, М / Detection limit, М
Eu ³⁺ -ДЦ-Твин-80-AgNp / Eu ³⁺ -DC-Tvin-80-AgNp	$1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$	8–9	0,999	$Y = 7.0 \cdot 10^4 + 6$	$6 \cdot 10^{-8}$

Определение доксициклина. Предложенный способ флуориметрического определения доксициклина апробирован в анализе природной воды р. Волги, в пробу которой предварительно нами введено определенное количество доксициклина: в пробирку вносят 1.0 мл буферного раствора pH 9, 1–3 мл исследуемой воды, 0.4 мл $1.0 \cdot 10^{-3}$ М соли Eu³⁺, 0.4 мл 0.1 М Твин-80, 0.4 мл $3.3 \cdot 10^{-7}$ М раствора AgNp, буферный раствор до общего объема

4 мл, измеряют интенсивность флуоресценции ($\lambda_{возб} = 390$ нм, $\lambda_{фл} = 615$ нм) и с помощью градуировочного графика определяют содержание доксициклина в воде (табл. 4). Результаты определения доксициклина в речной воде (р. Волга) представлены в табл. 3. Диапазон определяемых концентраций составляет $1.0 \cdot 10^{-7}$ – $1.0 \cdot 10^{-5}$ М, ПрО составил $6.0 \cdot 10^{-8}$ М. Правильность определения контролировали методом «введено–найдено».

Таблица 4 / Table 4

Результаты определения доксициклина в речной воде (р. Волга, д. Сосновка)

($n = 3$, $P = 0.95$, $t_{табл} = 4.30$)

Determination of doxycycline in river water (Volga river, Sosnovka village)

($n = 3$, $P = 0.95$, $t_{table} = 4.30$)

Введено, мг/л / Introduced, mg/l	Найдено, мг/л / Found, mg/l	S _r	t _{экл} / t _{экр}
46	48.0 ± 12.2	0.10	0.71
34	29.7 ± 8.7	0.12	2.48
23	20.7 ± 3.3	0.06	3.23

Заключение

Установлено влияние наночастиц серебра и мицелл неионогенных поверхностно-активных веществ на эффективность внутримолекулярного переноса энергии возбуждения в комплексе Eu³⁺ с доксициклином. Показано, что интенсивность флуоресценции и эффективность внутримолекулярного переноса энергии возрастает более, чем в 19 раз в присутствии неионогенного Твин-80 в связи с эффективной солюбилизацией хелата в мицеллы

и изменением характера его гидратации. В присутствии наночастиц серебра эффективность внутримолекулярного переноса энергии также увеличивается, но более значимо – в 125 раз, что можно объяснить эффективной адсорбцией комплекса Eu³⁺ на поверхности наночастиц серебра и сокращением расстояния в паре донор–акцептор. Усиление сигнала сенсibilизированной флуоресценции является результатом переноса энергии возбуждения от наночастиц серебра к хелату. Перенос энергии реализуется за счет перекрывания спектра поверхностного



плазмонного резонанса нанокластеров и спектра возбуждения лиганда. В результате воздействия на антибиотик внешнего источника излучения и энергии поверхностного плазмонного резонанса наночастиц возрастает вероятность перехода доксициклина в возбужденное состояние и, соответственно, интенсивность сенсibilизированной флуоресценции. При совместном присутствии мицелл ПАВ и наночастиц серебра наблюдается дополнительное увеличение интенсивности флуоресценции хелата в 27. Это связано, по-видимому, с эффективной сорбцией на поверхности нанокластеров Твин-80 и комплекса европия с доксициклином и влиянием поверхностно-активного вещества на ближайшее окружение флуоресцирующего центра, которое способствует уменьшению гидратации комплекса, удалению молекул тушителей, подавляя процесс диссипации энергии возбуждения. В результате наблюдается рост эффективности внутримолекулярного и межмолекулярного переноса энергии возбуждения.

Предложен способ флуориметрического определения доксициклина с использованием мицелл Твин-80, нанокластеров серебра и ионов Eu^{3+} . Диапазон определяемых концентраций составляет $1.0 \cdot 10^{-7} - 1.0 \cdot 10^{-5}$ М, ПрО $6.0 \cdot 10^{-8}$ М. Правильность определения контролировали методом «введено–найдено».

Список литературы

1. Tan H., Chen Y. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk // *Sensors and Actuators B*. 2012. Vol. 173. P. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.090>
2. Navratilova P., Borkovcova I., Drackova M., Janstova B., Vorlova L. Occurrence of tetracycline, chlortetracycline and oxytetracycline residues in raw cow's milk // *Czech J. Food Sci.* 2009. Vol. 27, № 5. P. 379–385. <https://doi.org/10.17221/177/2008-CJFS>
3. Zhou J., Xue X., Li Y., Zhang J., Chen F., Wu L., Chen L., Zhao J. Multiresidue determination of tetracycline antibiotics in propolis by using HPLC-UV detection with ultrasonic-assisted extraction and two-step solid phase extraction // *Food Chem.* 2009. Vol. 115, № 3. P. 1074–1080. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.031>
4. Cinquina A. L., Longo F., Anastasi G., Giannetti L., Cozzani R. Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle // *J. Chromatogr. A*. 2003. Vol. 987. P. 277–233. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01446-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01446-2)
5. Fritz J. W., Zuo Y. Simultaneous determination of tetracycline, oxytetracycline, and 4-epitetracycline in milk by high-performance liquid chromatography // *Food Chem.* 2007. Vol. 105, № 3. P. 1297–1301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.047>
6. Hirschy L. M., van Geel T. F., Winefordner J. D. Characteristics of the binding of europium(III) to tetracycline // *Anal. Chim. Acta.* 1985. Vol. 166. P. 207–219.
7. Паращенко И. И., Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Кочубей В. И., Жукова Н. Н. Твердофазная, сенсibilизированная доксициклином, флуоресценция европия на силикагеле в присутствии ПАВ // *Журн. аналит. химии*. 2013. Т. 68, № 2. С. 125–129. <https://doi.org/10.7868/S0044450213020126>
8. Штыков С. Н. Химический анализ в нанореакторах: основные понятия и применение // *Журн. аналит. химии*. 2002. Т. 57, № 10. С. 1018–1028. ID: 23520679. EDN: TUSHAZ
9. Штыков С. Н., Смирнова Т. Д., Молчанова Ю. В. Синергетические эффекты в системе европий теноилтрифторацетон-1.10-фенантролин в мицеллах блоксополимеров неионных ПАВ и их аналитическое применение // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 10. С. 1052–1056. ID: 25074704. EDN: VCSLOX
10. Hongliang T., Yang C. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk // *Sensors and Actuators B*. 2012. Vol. 173. P. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.090>
11. Смирнова Т. Д., Желобицкая Е. А., Данилина Т. Г. Люминесцентные свойства доксициклина в присутствии наночастиц серебра, модифицированных ионами европия // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2017. Т. 17, вып. 4. С. 370–375. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-370-375>
12. Смирнова Т. Д., Желобицкая Е. А., Данилина Т. Г. Влияние поверхностного плазмонного резонанса на флуориметрические свойства молекул и комплексов // *Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология*. 2017. Т. 17, вып. 2. С. 132–137. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137>
13. Смирнова Т. Д., Желобицкая Е. А., Данилина Т. Г., Симбирева Н. А. Флуоресцентные свойства доксициклина в присутствии нанокластеров серебра // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 1. С. 34–40. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216401.6249>
14. Smirnova T. D., Shtykov S. N., Zhelobitskaya E. A. Energy transfer in liquid and solid nanoobjects: Application in luminescent analysis // *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry. Pt. II: Application in spectrometric methods. Ch. 5* / ed. S. Shtykov. Berlin, Germany : De Gruyter., 2018. P. 131–151.
15. Wang P., Wu T.-H., Zhang Y. Novel silver nanoparticle-enhanced fluorometric determination of trace Tetracyclines in aqueous Solutions // *Talanta*. 2015. Vol. 146. P. 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.065>



16. Wang P., Hong Q., Liu M., Yuan H., Peng Y., Zhao J. Rapid detection of doxycycline content in duck meat by using silver nanoparticles and alkylphenols polyoxyethylene enhanced fluorescence of europium complex // *Spectroscopy Letters*. 2016. Vol. 49, № 9. P. 563–567. <https://doi.org/10.1080/00387010.2016.1167088>
17. Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 3. С. 233–257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
18. Uivarosi V. Metal complexes of quinolone antibiotics and their applications: An update // *Molecules*. 2013. Vol. 18, № 9. P. 11153–11197. <https://doi.org/10.3390/molecules180911153>
19. Бабушкина Т. А., Грошева В. И., Золин В. Ф., Коренева Л. Г. Изучение комплексообразования тетрациклина с ионами лантаноидов методами оптической и ЯМР-спектроскопии // *Координационная химия*. 1997. Т. 23, № 9. С. 709–711. ID: 13268398, EDN: LEJEBZ
20. Смирнова Т. Д., Штыков С. Н., Кочубей В. И., Крючкова Е. С. Перенос энергии возбуждения в хелате европия с доксициклином в присутствии второго лиганда в мицеллярных растворах неионогенных ПАВ // *Оптика и спектроскопия*. 2011. Т. 110, № 1. С. 65–71. ID: 15598899, EDN: NDJCYN
6. Hirschy L. M., van Geel T. F., Winefordner J. D. Characteristics of the binding of europium(III) to tetracycline. *Anal. Chim. Acta*, 1985, vol. 166, pp. 207–219.
7. Parashchenko I. I., Smirnova T. D., Shtykov S. N., Kochubei V. I., Zhukova N. N. Doxycycline-sensitized solid-phase Fluorescence of europium on silica in the presence of surfactants. *J. of Analytical Chemistry*, 2013, vol. 68, no. 2, pp. 112–116 (in Russian). <https://doi.org/10.7868/S0044450213020126>
8. Shtykov S. N. Chemical analysis in nanoreactors: Main concepts and applications. *J. Analyt. Chem.*, 2002, vol. 57, no. 10, pp. 859–868 (in Russian). ID: 25074704, EDN: VCSLOX
9. Shtykov C. N., Smirnova T. D., Molchanova Yu. V. Synergistic effects in the europium (III)–thenoyltrifluoroacetyone-1,10-phenanthroline System in micelles of block copolymers of nonionic surfactants and their analytical applications. *J. Analyt. Chem.*, 2001, vol. 56, no. 10, pp. 920–924 (in Russian). ID: 25074704. EDN: VCSLOX
10. Hongliang T., Yang C. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk. *Sensors and Actuators B*, 2012, vol. 173, pp. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.090>
11. Smirnova T. D., Zhelobitskaya E. A., Danilina T. G. Luminescent properties of doxycycline in the presence of silver nanoparticles modified by ions of europium. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 4, pp. 370–375 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-4-370-375>
12. Smirnova T. D., Zhelobitskaya E. A., Danilina T. G. Effect of Surface Plasmon Resonance in the Fluorometric Properties of Molecules and Complexes. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 2, pp. 132–137 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2017-17-2-132-137>
13. Smirnova T. D., Zhelobitskaya E. A., Danilina T. G., Simbireva N. A. Fluorescent properties of doxycycline in presence of silver nanoclusters. *J. Chem. Chem. Tech.*, 2021, vol. 64, no. 1, pp. 34–40 (in Russian). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216401.6249>
14. Smirnova T. D., Shtykov S. N., Zhelobitskaya E. A. Energy transfer in liquid and solid nanoobjects: Application in luminescent analysis. In: Shtykov S., ed. *Nanoanalytics: Nanoobjects and Nanotechnologies in Analytical Chemistry. Pt. II: Application in spectrometric methods. Ch. 5*. Berlin, Germany, De Gruyter., 2018, pp. 131–151.
15. Wang P., Wu T.-H., Zhang Y. Novel silver nanoparticle-enhanced fluorometric determination of trace Tetracyclines in aqueous Solutions. *Talanta*, 2015, vol. 146, pp. 175–180. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.065>

References

1. Tan H., Chen Y. Silver nanoparticle enhanced fluorescence of europium (III) for detection of tetracycline in milk. *Sensors and Actuators B*, 2012, vol. 173, pp. 262–267. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.090>
2. Navratilova P., Borkovcova I., Drackova M., Janstova B., Vorlova L. Occurrence of tetracycline, chlortetracycline and oxytetracycline residues in raw cow's milk. *Czech J. Food Sci.*, 2009, vol. 27, no. 5, pp. 379–385. <https://doi.org/10.17221/177/2008-CJFS>
3. Zhou J., Xue X., Li Y., Zhang J., Chen F., Wu L., Chen L., Zhao J. Multiresidue determination of tetracycline antibiotics in propolis by using HPLC-UV detection with ultrasonic-assisted extraction and two-step solid phase extraction. *Food Chem.*, 2009, vol. 115, pp. 1074–1080. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.12.031>
4. Cinquina A. L., Longo F., Anastasi G., Giannetti L., Cozzani R. Validation of a high-performance liquid chromatography method for the determination of oxytetracycline, tetracycline, chlortetracycline and doxycycline in bovine milk and muscle. *J. Chromatogr. A*, 2003, vol. 987, pp. 277–233. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01446-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01446-2)
5. Fritz J. W., Zuo Y. Simultaneous determination of tetracycline, oxytetracycline, and 4-epitetracycline in milk by high-performance liquid chromatography. *Food Chem.*, 2007, vol. 105, pp. 1297–1301. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.047>



17. Krutyakov Yu. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin. G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: Advances and prospects. *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, no. 3, pp. 233–257 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
18. Uivarosi V. Metal complexes of quinolone antibiotics and their applications: An update. *Molecules*, 2013, vol. 18, no. 9, pp. 11153–11197. <https://doi.org/10.3390/molecules180911153>
19. Babushkina T. A., Grosheva V. I., Zolin V. F., Koreneva L. G. Optical and NMR Spectroscopy studies of complexation between tetracycline and lanthanide ions. *Russian J. of Coordination Chemistry*, 1997, vol. 23, no. 9, pp. 666–668 (in Russian). ID: 13268398, EDN: LEJEBZ
20. Smirnova T. D., Shtykov C. N., Kochubei V. I., Khrychkova E. S. Excitation energy transfer in europium chelate with Doxycycline in the presence of a second Ligand in Micellar Solutions of nonionic surfacants. *Optics and Spectroscopy*, 2011, vol. 110, no. 1, pp. 60–66 (in Russian). ID: 15598899. EDN: NDJCYN

Поступила в редакцию: 25.06.2024; одобрена после рецензирования 08.07.2024;
принята к публикации 18.07.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 25.06.2024; approved after reviewing 08.07.2024;
accepted for publication 18.07.2024; опубликована 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 374–379

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 374–379

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-374-379>, EDN: HOOVBF

Научная статья

УДК 547.814.5

Некоторые цианозамещённые спиросочленённые пиразолины и пирролидины, обладающие антимикробной активностью



А. А. Мещерякова¹✉, С. В. Борисова³, Е. А. Константинова^{1,2},
Д. В. Видлацкая¹, Г. Л. Бурьгин^{1,2,4}, В. В. Сорокин¹

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

²Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов – обособленное структурное подразделение ФГБУН ФИЦ «Саратовский научный центр Российской академии наук», Россия, 410049, г. Саратов, пр. Энтузиастов, д. 13

³Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Большая Казачья, д. 112

⁴Саратовский государственный университет генетики, биотехнологии и инженерии имени Н. И. Вавилова, Россия, 410012, г. Саратов, проспект им. П. Столыпина, зд. 4, стр. 3

Мещерякова Анна Аркадьевна, аспирант Института химии, meshcheryakova321@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Борисова Светлана Васильевна, кандидат химических наук, ассистент кафедры общей, биоорганической и фармацевтической химии, chuvaiquinasv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>

Константинова Екатерина Андреевна, ¹магистрант Института химии, ²инженер лаборатории иммунохимии, kate-uliana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-3077>

Видлацкая Дарья Владимировна, студент Института химии, vidlatska6@gmail.com

Бурьгин Геннадий Леонидович, кандидат биологических наук, ¹доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, ²старший научный сотрудник лаборатории иммунохимии, ⁴доцент кафедры «Растениеводство, селекция и генетика», burygingl@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8031-9641>

Сорокин Виталий Викторович, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, sorokiniv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

Аннотация. Обобщены однократные синтетические подходы к спиросочленённым (ди)азолам, перспективным в плане исследования биологической активности. Предложенные подходы включают в себя реакции конденсации с участием (гетеро)циклических кетонов, метиленактивных компонент и N-нуклеофилов, проходящих в мягких условиях как по ступенчатому, так и по согласованному механизму. Исследована антимикробная активность полученных с помощью предложенных подходов цианозамещённых спиросочленённых пиразолинов и пирролидинов в отношении грамотрицательных (*P. aeruginosa*, *E. coli*) и грамположительных (*S. aureus*) бактерий (определена EC50 (мкг/мл)). В качестве контроля использовался известный компонент антимикробных препаратов широкого спектра действия – ципрофлоксацин. Выяснено, что наибольший ингибирующий эффект по отношению к выделенным грамотрицательным бактериям проявляет 3-амино-2-(4-нитрофенил)-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрил. При этом фенильный заместитель при втором атоме азота пиразолинового цикла играет важную роль, так как его замена на ароильный фрагмент уменьшает изучаемый эффект в несколько десятков раз вне зависимости от вида второго цикла. Умеренный и высокий ингибирующий эффект проявляют также замещённые спироиндолинопирролизидиндикарбонитрилы, содержащие цианогруппы при 2-м атоме углерода пирролизидинового цикла, а фенильный заместитель – при первом. Для пар с одинаковым типом положения заместителей наибольшей антимикробной активностью обладают соединения, содержащие 3,4 Cl₂-заместитель в фенильном фрагменте.

Ключевые слова: спирооксоиндолы, изатин, 1,3-диполярное циклоприсоединение, азометинилиды, согласованные реакции, трехкомпонентные реакции, 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]нон-3-ен-4-карбонитрилы, 3-амино-1,2-дiazаспиро[4.5]дека-3-ен-4-карбонитрилы

Для цитирования: Мещерякова А. А., Борисова С. В., Константинова Е. А., Видлацкая Д. В., Бурьгин Г. Л., Сорокин В. В. Некоторые цианозамещённые спиросочленённые пиразолины и пирролидины, обладающие антимикробной активностью // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 374–379. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-374-379>, EDN: HOOVBF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



Article

Some cyano-substituted spiro-linked pyrazolines and pyrrolidines with antimicrobial activity

A. A. Meshcheryakova¹✉, S. V. Borisova³, E. A. Konstantinova^{1,2},
D. V. Vidlatskaya¹, G. L. Burygin^{1,2,4}, V. V. Sorokin¹

¹ Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

² Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Entuziastov Ave., Saratov 410049, Russia

³ V. I. Razumovsky Saratov State Medical University, 112 Bolshaya Kazachiya St., Saratov 410012, Russia

⁴ Saratov State University of Genetics, Biotechnology and Engineering named after N. I. Vavilov, 4/3 Petra Stolypina Ave., Saratov 410012, Russia

Anna A. Meshcheryakova, meshcheryakova321@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-8039-1106>

Svetlana V. Borisova, chuvainkasv@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>

Ekaterina A. Konstantinova, kate-uliana@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1579-3077>

Daria V. Vidlatskaya, vidlatska6@gmail.com

Gennady L. Burygin, burygingl@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-8031-9641>

Vitaly V. Sorokin, sorokinviv@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-5861-3307>

Abstract. This work summarizes one-pot synthetic approaches to spiro-fused (di)azoles, which are promising in terms of studying biological activity. Proposed approaches involve condensation reactions of (hetero)cyclic ketones, methylene active moieties, and N-nucleophiles, occurring under mild conditions by both stepwise and concerted mechanisms. The antimicrobial activity of signals from the proposed approaches of cyano-substituted spiro-membered pyrazolines and pyrrolidines against gram-negative (*P. aeruginosa*, *E. coli*) and gram-positive (*S. aureus*) losses has been studied (EC50 determination (µg/ml)). The well-known component of broad-spectrum antimicrobial drugs, ciprofloxacin, has been used as a control. It has been found that 3-amino-2-(4-nitrophenyl)-1,2-diazaspiro[4.5]deca-3-ene-4-carbonitrile exhibits the greatest inhibitory effect against selected gram-negative bacteria. In this case, the phenyl substituent at the second nitrogen atom of the pyrazoline ring plays an important role, since its replacement with an aryl fragment reduces the studied effect by several tens of times, regardless of the type of the second ring. Substituted spiroindolinopyrrolizidinedicarbonitriles, containing cyano groups at the 2nd carbon atom of the pyrrolizidine ring and a phenyl substituent at the first, also exhibit a moderate and high inhibitory effect. For pairs with the same type of substituent position, compounds containing a 3,4 Cl₂ substituent in the phenyl fragment have the greatest antimicrobial activity.

Keywords: spirooxindoles, isatin, 1,3-dipolar cycloaddition, azomethine ylides, three-component reaction, 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]non-3-ene-4-carbonitriles, 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]deca-3-ene-4-carbonitriles

For citation: Meshcheryakova A. A., Borisova S. V., Konstantinova E. A., Vidlatskaya D. V., Burygin G. L., Sorokin V. V. Some cyano-substituted spiro-linked pyrazolines and pyrrolidines with antimicrobial activity. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 374–379 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-374-379>, EDN: HOOVBF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В настоящее время среди азотсодержащих спиросочленённых органических соединений найдено немало веществ, проявляющих различную биологическую активность [1–3].

Особенность расположения гетероциклических фрагментов таких молекул связана с геометрией sp³-гибризованного спиросочленённого узла, при которой эти фрагменты находятся в различных плоскостях пространства, что повышает доступность для взаимодействия с несколькими частями трёхмерной структуры мишени. Кроме того, благодаря ограниченной конформационной подвижности, такое благоприятное расположение фиксируется и потенциально уменьшается время образования комплекса между лигандом и биологической мишенью [4].

Ранее на основе реакций конденсаций с участием (гетеро)циклических кетонов, метиленактивных компонент и N-нуклеофилов, проходящих как по ступенчатому, так и по согласованному механизму, нами были разработаны способы синтеза органических соединений, содержащих спироатом, связанный с атомом азота в составе пятичленного гетероциклического фрагмента [5–7].

Синтезированные соединения представляют интерес для исследования ввиду наличия пиразольного и индольного гетероциклических фрагментов, входящих в состав изученных соединений с высокой антимикробной активностью [8, 9].

В настоящей работе обобщены применяемые нами однореакторные синтетические подходы к спиросочленённым (ди)азолам и показаны результаты испытания их антимикробной активности.



Материалы и методы

Исследование антимикробной активности

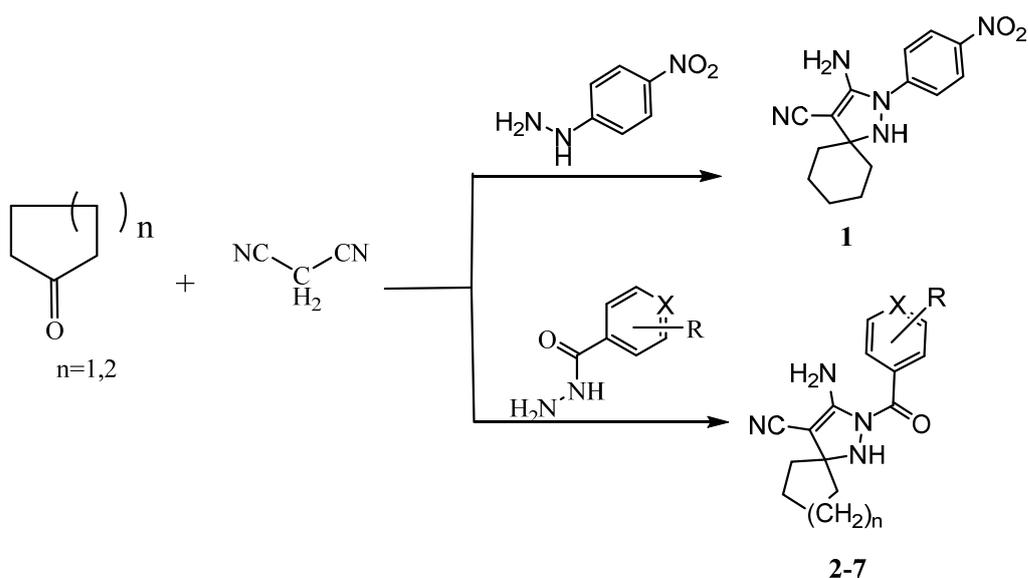
Метод измерения оптической плотности (в жидкой среде). Все эксперименты по определению антимикробной активности осуществляли в 3 повторностях. Статистический анализ данных проводили с помощью программного пакета Excel 2007 (Microsoft, США). Результаты представлены в виде средних значений с указанием доверительных интервалов при $P = 0,05$ (уровень доверительности 95%).

Культуру засеивали в жидкую среду LB на 18 ч. Затем в 25 мл среды добавляли 100 мкл культуры и инкубировали 1 ч при температуре 37°. В стерильный 96-луночный иммунологический планшет вносили 150 мкл жидкой питательной среды LB. Затем добавляли 24 мкл заранее приготовленных растворов исследуемых соединений в ДМСО в концентрации 10 мкг/мл. Затем делали ряд двукратных разведений от 0,195 до 400 мкг/мл, после чего

добавляли 150 мкл бактериальной культуры. Измерения проводили с помощью планшетного спектрофотометра (Multiskan Ascent, Thermo Scientific), при длине волны 595 см. Затем определяли EC50 (мкг/мл).

Результаты и их обсуждение

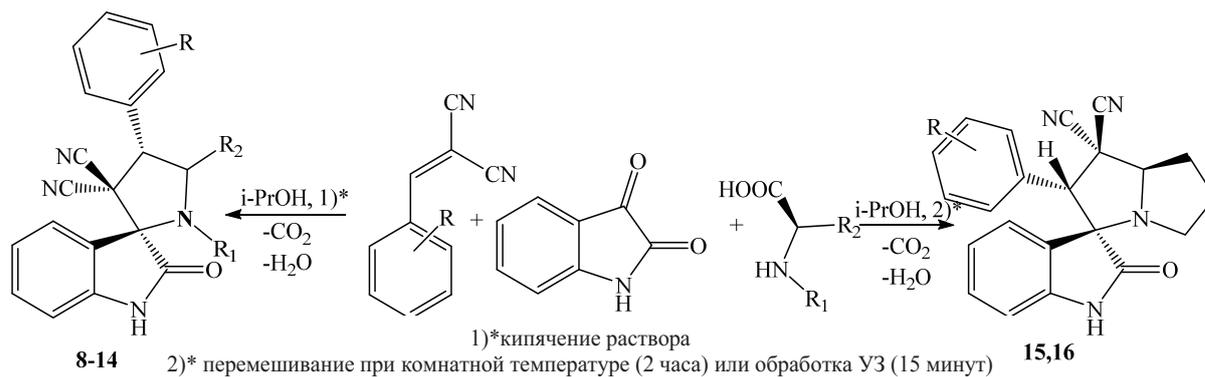
Синтез полизамещённых пиразолинов, спиросочленённых с алициклическим кольцом, удобно осуществлять через многокомпонентное взаимодействие замещённых гидразинов или гидразидов с динитрилом малоновой кислоты и циклоалканами. Динитрил малоновой кислоты наряду с высокой активностью за счёт СН-кислотности обеспечивает вхождение в целевое соединение сопряжённой аминогруппы и фармакофорной нитрильной группы. Указанное взаимодействие наиболее хорошо протекает в условиях ультразвуковой или микроволновой активации в воде или этаноле [5, 6] с выходами 70–85%.



2: X=N, R=H, n=1; 3: X=CH₂, R=2-NO₂, n=1; 4: X=CH₂, R=2-NO₂, n=2;
5: X=CH₂, R=3-NO₂, n=2; 6: X=CH₂, R=3-NO₂, n=1; 7: X=N, R=H, n=2

Для синтеза пиразолинов (пиirroлизидинов), спиросочленённых с фармакофорным индолиновым фрагментом, удобно использовать трёхкомпонентную реакцию между предварительно полученным из динитрила малоновой кислоты и бензальдегидов арилиден-малондинитрилом, изатином и аминокислотами и их производными (саркозином, пролином). Превращение реализуется как 1,3-диполярное

циклоприсоединение промежуточно образующегося азометинида к активированной двойной связи илидена. При этом в целевое соединение входит две цианогруппы. Согласованный механизм реакции обеспечивает её высокую регио- и диастереоселективность. Нами подобраны условия для селективного получения изомерных спироиндолинопиirroлизидизидинов 12–14 и 15, 16 [7].



8:R=3,4,5(OCH₃)₃ R₁=CH₃ R₂=H; 9:R=OCH₂Ph, R₁=CH₃ R₂=H; 10:R=3,4(Cl)₂, R₁=CH₃ R₂=H;
11:R=2,3,4(OCH₃)₃ R₁=CH₃ R₂=H; 12:R=H, R₁+R₂=(CH₂)₃; 13:R=3,4(Cl)₂, R₁+R₂=(CH₂)₃;
14:R=2,3,4(OCH₃)₃, R₁+R₂=(CH₂)₃; 15: R=H, R₁+R₂=(CH₂)₃; 16: R=3,4 Cl₂, R₁+R₂=(CH₂)₃

Биологическая активность соединений 1–16 исследовалась в отношении грамотрицательных (*P. aeruginosa*, *E. coli*) и грамположительных (*S. aureus*) бактерий. В качестве

контроля использовался известный компонент антимикробных препаратов широкого спектра действия – ципрофлоксацин. Полученные результаты приведены в таблице.

Результаты изучения антимикробной активности соединений 1–16
Antimicrobial activity of compounds 1–16

№	Штаммы бактерий (EC50, мкг/мл) / Bacterial strains (EC50, µg/ml)		
	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 9027	<i>S. aureus</i> ATCC 25923	<i>E. coli</i> K-12
1	0,6±0,4	122±8	0,209±0,006
2	–	104±4	122±7
3	69±4	78±5	196±2
4	–	–	301±13
5	–	–	357±27
6	189±6	193±21	94±13
7	–	270±28	304±11
8	–	–	–
9	–	–	–
10	356±7	21±3	376±6
11	178±10	61±4	–
12	12±3	8,6±0,7	176±11
13	5,9±1,1	3,4±0,3	80±8
14	64±2	23±2	131±4
15	40±3	74±3	145±8
16	55±4	18±2	–
Ципрофлоксацин / Ciprofloxacin	76,16±1,02	23±2	2,8±0,6

Наибольший ингибирующий эффект по отношению к выбранным грамотрицательным

бактериям проявляет 3-амино-2-(4-нитрофенил)-1,2-дiazаспиро[4.5]дек-3-ен-4-карбонитрил **1**,



содержащий фенильный заместитель при втором атоме азота пиразолинового цикла. Наличие этого заместителя, видимо, играет важную роль, так как его замена на ароильный фрагмент (2–7) уменьшает изучаемый эффект в несколько десятков раз вне зависимости от вида второго цикла.

Умеренный и высокий ингибирующий эффект по отношению к *P. aeruginosa* и *S. aureus* проявляют также замещенные спироиндолинопирролизидиндикарбонитрилы 10–16 с различным положением дикарбонитрильного и фенильного заместителей, однако следует заметить, что лучшие результаты получены для соединений 12–14, содержащих цианогруппы при 2-м атоме углерода пирролизидинового цикла, а фенильный заместитель – при первом. Для пар с одинаковым типом положения заместителей (13 и 16, 12 и 15) наибольшей антимикробной активностью обладают соединения, содержащие 3,4 Cl₂-заместитель в фенильном фрагменте.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности синтеза и исследования антимикробной активности более широко круга замещенных 3-амино-2-(R-фенил)-1,2-дiazаспиро[4.5]дек-3-ен-4-карбонитрилов и 2-оксо-1'-(R-арил)-5',6',7',7a'-тетрагидроспиро[индолин-3,3'-пирролизин]-2',2'(1'H)-дикарбонитрилов.

Список литературы

1. Gutti G., Kumar D., Paliwal P., Ganeshpurkar A., Khemraj Lahre K., Kumar A., Krishnamurthy S., Sushil Kumar Singh S. K. Development of pyrazole and spiropyrazoline analogs as multifunctional agents for treatment of Alzheimer's disease // *Bioorganic Chemistry*. 2019. Vol. 46. P. 103080. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103080>
2. Hiesinger K., Dar'in D., Proschak E. Spirocyclic Scaffolds in Medicinal Chemistry // *Journal of Medicinal Chemistry*. 2020. Vol. 64, № 1. P. 150–183. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c01473>
3. Chupakhin E., Babich O., Prosekov A. Spirocyclic Motifs in Natural Products // *Molecules*. 2019. Vol. 24, № 22. P. 4165–4169. <https://doi.org/10.3390/molecules24224165>
4. Zheng Y., Tice C. M., Singh S. B. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. 2014. Vol. 24, № 16. P. 3673–3682. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.06.081>
5. Борисова С. В., Абдуллаева С. Ч., Кочуков А. С., Сорокин В. В. Илиденмалонитрилы в трёхкомпонентном синтезе новых гетероциклических систем // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: межвуз. сб. науч. тр. XV Всерос. конф. молодых ученых с международ. участием. Саратов : Саратовский источник, 2021. С 57–58.
6. Ивонин М. А., Бычок О. Ю., Сафарова Н. В., Сорокин В. В. Трёхкомпонентный синтез 5-арил-3-амино-ш-пиразол-4-карбонитрилов и 3-амино-1,2-дiazаспиро [4.5] дец-3-ен-4-карбонитрилов // *Журнал общей химии*. 2017. Т. 87, № 10. С. 1728–1731.
7. Meshcheryakova A. A., Neumoina K. S., Sorokin V. V. Three-Component Synthesis of Spiropyrazolines Derived from Benzohydrazides // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2023. Vol. 59, № 8. P. 1309–1314. <https://doi.org/10.1134/S1070428023080031>
8. Gupta N., Bhojani G., Tak R., Jakhar A., Khan N., Chatterjee S., Kureshy R. Highly Diastereoselective Syntheses of Spiro-Oxindole Dihydrofuran Derivatives in Aqueous Media and Their Antibacterial Activity // *Chemistry Select*. 2017. Vol. 2, № 33. P. 10902–10907. <https://doi.org/10.1002/slct.201702314>
9. Гуревич П. А., Еремкин А. В., Карнов С. В., Солёнова Е. А., Павлова С. И., Андреева Г. В. Ацетилирование 2-(3-амино-1, 4-дiazаспиро [4. 5] дек-3-ен-2-илиден) малонитрила и определение антимикробной активности полученных соединений по отношению к *S. aureus* // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16, № 20. С. 141–143.

References

1. Gutti G., Kumar D., Paliwal P., Ganeshpurkar A., Khemraj Lahre K., Kumar A., Krishnamurthy S., Sushil Kumar Singh S. K. Development of pyrazole and spiropyrazoline analogs as multifunctional agents for treatment of Alzheimer's disease. *Bioorganic Chemistry*, 2019, vol. 46, pp. 103080. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2019.103080>
2. Hiesinger K., Dar'in D., Proschak E. Spirocyclic Scaffolds in Medicinal Chemistry. *Journal of Medicinal Chemistry*, 2020, vol. 64, no. 1, pp. 150–183. <https://doi.org/10.1021/acs.jmedchem.0c01473>
3. Chupakhin E., Babich O., Prosekov A. Spirocyclic Motifs in Natural Products. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 22, pp. 4165–4169. <https://doi.org/10.3390/molecules24224165>
4. Zheng Y., Tice C. M., Singh S. B. The Use of Spirocyclic Scaffolds in Drug Discovery. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2014, vol. 24, no. 16, pp. 3673–3682. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2014.06.081>
5. Borisova S. V., Abdullayeva S. Ch., Kochukov A. S., Sorokin V. V. Ilydenmalonitriles in the synthesis of new heterocyclic systems. *Contemporary Problems of Theoretical and Experimental Chemistry: International collection of scientific papers of the XV All-Russ. conf. of young scientists with internat. participation*. Saratov, Saratovskii istochnik, 2021, pp. 57–58 (in Russian).



6. Ivonin M. A., Bychok O. Yu., Safarova N. V., Sorokin V. V. Three-component synthesis of 5-aryl-3-amino-1H-pyrazole-4-carbonitriles and 3-amino-1,2-diazaspiro[4.5]dec-3-ene-4-carbonitriles. *Zhurnal obshchey khimii* [Russian Journal of General Chemistry], 2017, vol. 87, no. 10, pp. 1728–1731 (in Russian).
7. Meshcheryakova A. A., Neumoina K. S., Sorokin V. V. Three-Component Synthesis of Spiropyrazolines Derived from Benzohydrazides. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2023, vol. 59, no. 8, pp. 1309–1314. <https://doi.org/10.1134/S1070428023080031>
8. Gupta N., Bhojani G., Tak R., Jakhar A., Khan N., Chatterjee S., Kureshy R. Highly Diastereoselective Syntheses of Spiro-Oxindole Dihydrofuran Derivatives in Aqueous Media and Their Antibacterial Activity. *Chemistry Select*, 2017, vol. 2, no. 33, pp. 10902–10907. <https://doi.org/10.1002/slct.201702314>
9. Gurevich P. A., Eremkin A. V., Karpov S. V., Solenova E. A., Pavlova S. I., Andreeva G. V. Acetylation of 2-(3-amino-1, 4-diazaspiro [4. 5] dec-3-en-2-ylidene) malononitrile and determination of the antimicrobial activity of the resulting compounds against *S. aureus*. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2013, vol. 16, no. 20, pp. 141–143 (in Russian).

Поступила в редакцию: 26.05.2024; одобрена после рецензирования 06.06.2024;
принята к публикации 18.06.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 26.05.2024; approved after reviewing 06.06.2024;
accepted for publication 18.06.2024; опубликована 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 380–391

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 380–391

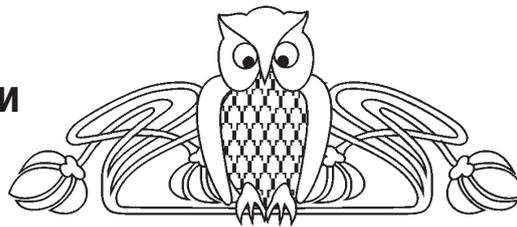
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-380-391>, EDN: ZAMIKE

Научная статья

УДК 541.1:544.012

Расчет удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF



О. В. Лаврентьева, И. К. Гаркушин ✉, А. С. Никитина

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Лаврентьева Ольга Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Общая и неорганическая химия», olav1965olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия», gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Никитина Алина Сергеевна, магистрант, nikitina.ke@yandex.ru

Аннотация. Представлен расчет удельной электропроводности расплавов смесей фторидов лития и натрия. Интерес к расплавам системы LiF–NaF определяется их практическим значением. Расплавы смесей LiF+NaF применяются в теплоаккумулирующих составах, в металлургии, входят в состав различных многокомпонентных систем. Приведен расчет удельной электрической проводимости изоконцентрационным, изотермическим и интерполяционным методами для расплавов смесей LiF+NaF различного состава по известным справочным данным для интервала температур 1020...1340 К. Выполнен расчет для эвтектического состава. Полученные в результате аналитические уравнения использованы для описания и расчета удельной электропроводности эвтектической смеси для температур на 5°, 10°, 50°, 75°, 100° выше ликвидуса. Изоконцентрационные зависимости описываются уравнением прямой. Удельная электропроводность расплава эвтектической смеси рассчитана на изотермах интерполированием для изоконцентрационных зависимостей доэвтектических и заэвтектических смесей. Изотермы удельной электропроводности (1020...1340 К) расплавов в зависимости от содержания компонентов LiF и NaF описаны полиномом третьей степени, в котором коэффициенты в зависимости от температуры изменяются линейно. Проведено сравнение значений удельной электрической проводимости $\kappa(\text{LiF+NaF})$, рассчитанных по полученным уравнениям. Описание $\kappa(\text{LiF+NaF})$ изоконцентрационным и изотермическим методами показывает удовлетворительную сходимость результатов расчета и позволяет рассчитать удельную электропроводность расплавов смесей LiF+NaF любого заданного состава, включая эвтектический.

Ключевые слова: удельная электропроводность, расплавы фторидов лития и натрия, T - κ -диаграмма, ликвидус, температуры плавления, аналитическое описание, графические зависимости, прогнозирование

Благодарности. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

Для цитирования: Лаврентьева О. В., Гаркушин И. К., Никитина А. С. Расчет удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 380–391. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-380-391>, EDN: ZAMIKE

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Methods for calculating specific electrical conductivity of the LiF+NaF mixtures melt

O. V. Lavrenteva, I. K. Garkushin ✉, A. S. Nikitina

Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia

Olga V. Lavrenteva, olav1965olga@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>

Ivan K. Garkushin, gik49@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Alina S. Nikitina, nikitina.ke@yandex.ru

Abstract. The calculation of the specific electrical conductivity of lithium and sodium fluorides mixtures melts is presented. The interest in the LiF–NaF system melts is determined by their practical significance. Melts of LiF+NaF mixtures are used in heat-storing compositions and in metallurgy. They are part of various multicomponent systems. The specific electrical conductivity calculation by isoconcentration, isothermal and interpolation methods is given for LiF+NaF mixtures melts of various compositions using known reference data for the temperature range 1020...1340 K. A calculation has been performed for the eutectic composition. The resulting analytical equations have been used to describe and calculate the



specific electrical conductivity of the eutectic mixture for temperatures 5°, 10°, 50°, 75°, 100° above the liquidus. The specific electrical conductivity of the eutectic mixture melt is calculated on isotherms by interpolation for the isoconcentration dependences of hypoeutectic and hypereutectic mixtures. Isotherms of electrical conductivity (1020...1340 K) of melts depending on the content of LiF and NaF components are described by a third-degree polynomial. Depending on the temperature, the coefficients in the resulting equation change linearly. A comparison has been made of the values of specific electrical conductivity $\kappa(\text{LiF}+\text{NaF})$, calculated from the obtained equations. The description of $\kappa(\text{LiF}+\text{NaF})$ by isoconcentration and isothermal methods has showed satisfactory convergence of calculation results and makes it possible to calculate the specific electrical conductivity of LiF+NaF mixtures melts of any given composition, including eutectic.

Keywords: specific electrical conductivity, melts of lithium and sodium fluorides, T - x -diagram, liquidus, melting temperature, eutectic, analytical description, graphical dependencies, calculation, forecasting

Acknowledgments. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (theme No. FSSE-2023-0003) as part of the state task of the Samara State Technical University.

For citation: Lavrenteva O. V., Garkushin I. K., Nikitina A. S. Methods for calculating specific electrical conductivity of the LiF+NaF mixtures melt. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 380–391 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-380-391>, EDN: ZAMIKE

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с использованием систем на основе галогенидов щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов. Эти системы находят широкое применение для оптимизации процессов аккумуляции тепловой энергии [1–8]; создания перспективных флюсов для сварки и пайки металлов [7, 8]; разработки сред для электролитического выделения металлов и расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ) [1, 9–11]; получения расплавов и растворителей для ядерной энергетики [6, 12]. Особое значение традиционно имеют расплавленные смеси на основе солей лития, в том числе галогенидов. Однако в последнее время снова возрастает интерес к солевым расплавам, содержащим галогениды натрия. Фторидные смеси на основе Li и Na интересны как в самостоятельном виде, так и в смеси с другими галогенидами. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [13, 14].

Важными характеристиками электролитов и теплоаккумулирующих веществ являются температура плавления, плотность, удельная электропроводность, теплопроводность и др. В литературе в основном приводятся данные по свойствам расплавов смесей при сравнительно высоких температурах, а для эвтектических смесей данные зачастую отсутствуют [15–22]. Авторы статей [13, 14, 23, 24] отмечают необходимость получения более точных сведений о возможностях солей, в том числе по теплофизическим свойствам теплоносителей на основе расплавов галогенидов. Однако экспери-

ментальные исследования сопряжены с рядом трудностей, обусловленных, прежде всего, коррозионной агрессивностью и токсичностью исходных объектов [14, 24–26]. Получение недостающих данных возможно благодаря использованию классических методов расчета [27, 28], прогнозированию и моделированию физико-химических свойств элементов, простых веществ, соединений и их смесей [25, 29, 30]. Применение приближенных математических уравнений тесно связано с компьютерным прогнозированием [25, 26, 29–33]. Представленная работа посвящена описанию и расчету удельной электропроводности κ расплавов смесей LiF+NaF. Данная система находит применение как самостоятельная двойная, а также как составляющая тройных, четверных и более сложных систем [7–14, 23–25].

Материалы и методы

Выбор приближенных математических уравнений и аналитическое описание проводились с помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы Jandel scientificTM и Microsoft Excel с соблюдением требования: $R \rightarrow \max$, $\sigma \rightarrow \min$, где R – коэффициент корреляции, σ – среднее квадратичное отклонение [33–37]. Для расчета и прогнозирования применен метод сравнительного расчета М. Х. Карапетьянца [25].

В качестве исходных данных использованы числовые значения удельной электропроводности, приведенные в [17, 20, 21] (табл. 1) и T - x -диаграмма системы LiF–NaF с указанием температур плавления составов (рис. 1) (в градусах Кельвина и Цельсия) в интервале температур 1020...1340 K [17, 18].



Таблица 1 / Table 1

**Исходные значения удельной электропроводности ($\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$) расплавов смесей LiF+NaF [17]
Initial values of specific electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) of mixtures melt [17]**

T, K	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.							
	0	20	40	50	62	70	85	100
1020						5.81		
1030					5.54	5.87		
1040					5.59	5.93		
1050					5.65	5.99		
1060					5.70	6.05	6.97	
1070				5.40	5.76	6.11	7.04	
1080				5.45	5.82	6.17	7.11	
1090				5.51	5.87	6.24	7.18	
1100				5.57	5.93	6.30	7.25	
1110				5.62	5.98	6.36	7.32	
1120				5.68	6.04	6.42	7.39	
1130				5.74	6.09	6.48	7.46	
1140			5.26	5.79	6.15	6.54	7.53	
1150			5.30	5.85	6.20	6.60	7.60	9.10
1160			5.34	5.90	6.26	6.66	7.67	9.16
1170			5.39	5.96	6.32	6.72	7.74	9.22
1180		5.21	5.43	6.02	6.37	6.79	7.81	9.27
1190		5.26	5.48	6.07	6.43	6.85	7.88	9.33
1200		5.31	5.52	6.13	6.48	6.91	7.95	9.39
1210		5.37	5.56	6.19	6.54	6.97	8.02	9.45
1220		5.42	5.61	6.24	6.59	7.03	8.09	9.51
1230		5.47	5.65	6.30	6.65	7.09	8.16	9.57
1240		5.52	5.69	6.36	6.70	7.15	8.22	9.62
1250		5.57	5.74	6.41	6.76	7.21	8.29	9.68
1260		5.62	5.78	6.47	6.81	7.27	8.36	9.74
1270		5.68	5.82	6.53	6.87	7.34	8.43	9.80
1280		5.73	5.87	6.58	6.93	7.40	8.50	9.86
1290		5.77	5.91	6.64	6.98	7.46	8.57	9.92
1300		5.83	5.95	6.70	7.04	7.52	8.64	9.97
1310	5.33	5.88	6.00	6.75	7.09	7.58	8.71	10.03
1320	5.39	5.93	6.04	6.81	7.15	7.64	8.78	10.09
1330	5.44	5.99	6.08	6.87	7.20	7.70	8.85	10.15
1340	5.50	6.04	6.13	6.92	7.26	7.76	8.92	10.21

Из табл. 1 видно, что часть данных отсутствует, в том числе при температурах ниже 1020 К.

На рис. 2 показаны изоконцентрационные зависимости. Во всем интервале концентраций LiF зависимость удельной электропроводности расплавов смеси LiF+NaF от температуры описывается прямой

$$\kappa = a + bT,$$

где κ – удельная электропроводность, $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$; a и b – коэффициенты; T – температура, К.

Результаты описания и характеристики уравнения представлены в табл. 2.

В табл. 3 приведены рассчитанные с учетом коэффициентов табл. 2 числовые значения удельной электропроводности, дополняющие справочные данные (см. табл. 1) в соответствии с T - κ -диаграммой системы LiF–NaF (см. рис. 1). Удельная электропроводность расплава эвтектической смеси (61 % мол. LiF, 39 % мол. NaF, 649 °C) рассчитана методом линейного интерполирования для изоконцентрационных зависимостей.

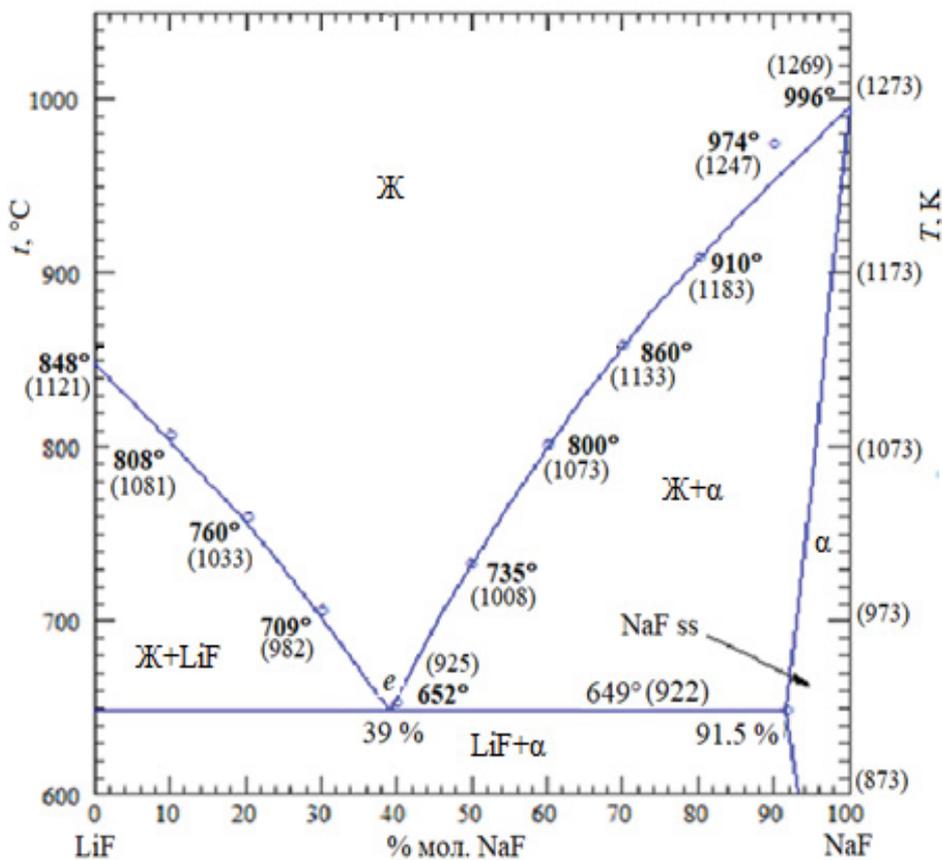


Рис. 1. T-x-диаграмма системы LiF–NaF с указанием температур плавления составов [17, 18]

Fig. 1. T-x-diagram of the LiF–NaF system indicating the melting points of the compositions [17, 18]

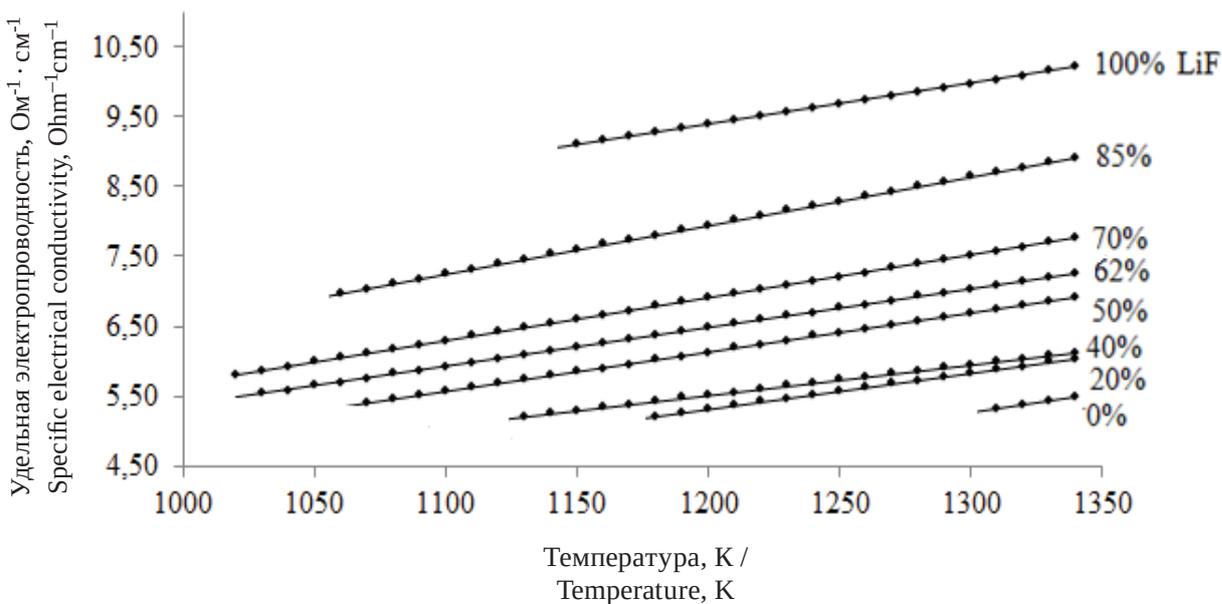


Рис. 2. Изоконцентрационные зависимости
Fig. 2. Isoconcentration dependencies



Таблица 2 / Table 2

**Результаты аналитического описания зависимости $\kappa(\text{LiF}+\text{NaF})$ от температуры T
The analytical description results of the $\kappa(\text{LiF}+\text{NaF})$ dependence on temperature T**

Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.	Коэффициент корреляции R / Correlation coefficient R	Среднеквадратичное отклонение σ , $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ / Square root deviation σ , $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	a	$b \cdot 10^3$
0	0.99936	0.002	-2.0±0.8	5.60±0.06
20	0.99990	0.004	-0.89±0.05	5.17±0.04
40	0.99994	0.003	0.30±0.03	4.352±0.021
50	0.99998	0.003	-0.65±0.02	5.60±0.014
62	0.99998	0.003	-0.18±0.01	5.551±0.011
70	0.99999	0.003	-0.40±0.01	6.11±0.01
85	0.99999	0.000	-0.40±0.02	6.951±0.012
100	0.99997	0.003	2.40 ±0.03	5.831±0.024

Таблица 3 / Table 3

**Числовые значения удельной электропроводности ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) расплавов смесей LiF+NaF,
полученные изоконцентрационным методом
Numerical values of specific electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) of LiF+NaF mixtures melts,
obtained by the isoconcentration method**

T, K	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.						
	0	40	50	61 (e)	62	85	100
1020			5.11	5.44	5.48		
1030			5.17	5.49			
1040			5.23	5.54		6.83	
1050		4.87	5.28	5.60		6.90	
1060		4.91	5.34	5.66			
1070		4.95		5.72			
1080		5.00		5.77			
1090		5.04		5.83			
1100		5.08		5.89			
1110		5.13		5.94			
1120		5.17		6.00			8.92
1130		5.21		6.05			8.98
1140				6.11			9.04
1150				6.16			
1160				6.22			
1170				6.28			
1180				6.33			
1190	4.66			6.39			
1200	4.72			6.44			
1210	4.77			6.50			
1220	4.83			6.55			
1230	4.88			6.61			
1240	4.94			6.66			
1250	5.00			6.72			
1260	5.05			6.77			
1270	5.11			6.83			
1280	5.16			6.89			
1290	5.22			6.94			
1300	5.28			7.00			
1310				7.05			
1320				7.11			
1330				7.16			
1340				7.22			



Уравнение зависимости удельной электропроводности эвтектической смеси, полученное по данным табл. 3, имеет вид:

$$\kappa = (-0.211 \pm 0.013) + (5.552 \pm 0.011) \cdot 10^{-3} \cdot T$$

($R = 0.99997$; $\sigma = 0.003 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

По полученным уравнениям для изоконцентрационных зависимостей рассчитана удельная

электрическая проводимость расплавов смесей системы LiF–NaF соответствующего состава (см. рис. 2) в интервале температур ($T_{\text{пл}} + n$) ($n = 5^\circ, 10^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$, отвечающих ликвидусу), включая расплав эвтектической смеси. Результаты расчета представлены в табл. 4.

Таблица 4 / Table 4

Результаты расчета κ расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур ($T_{\text{пл}} + n$) ($n = 5^\circ, 10^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$, отвечающих ликвидусу)
Results of calculating κ of LiF+NaF mixtures melts in the temperature range ($T_{\text{melt}} + n$) ($n = 5^\circ, 10^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$ above T_{melt} , corresponding to liquidus)

$n, ^\circ$	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.				
	50	61 (e)	62	70	85
5		3.41	3.48		
10		3.44	3.51		
50	3.79	3.66	3.73	4.21	
75	3.93	3.80	3.87	4.37	
100	4.07	3.94	4.01	4.52	6.76

При переходе к реальным температурам в интервале ($T_{\text{пл}} + n$) ($n = 5^\circ, 10^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$, отвечающих ликвидусу) отмечается удовлетворительная согласованность полученных расчетом числовых значений удельной электропроводности с известными справочными значениями (см. табл. 1, 3).

Кроме описания удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF изо-

концентрационным методом проведено аналитическое описание взаимосвязи удельной электропроводности расплавов смеси LiF–NaF и содержания фторида лития в смеси изотермическим методом по исходным справочным данным (см. табл. 1). Справочные данные позволяют корректно провести описание κ только в интервале температур 1180–1340 К (рис. 3).

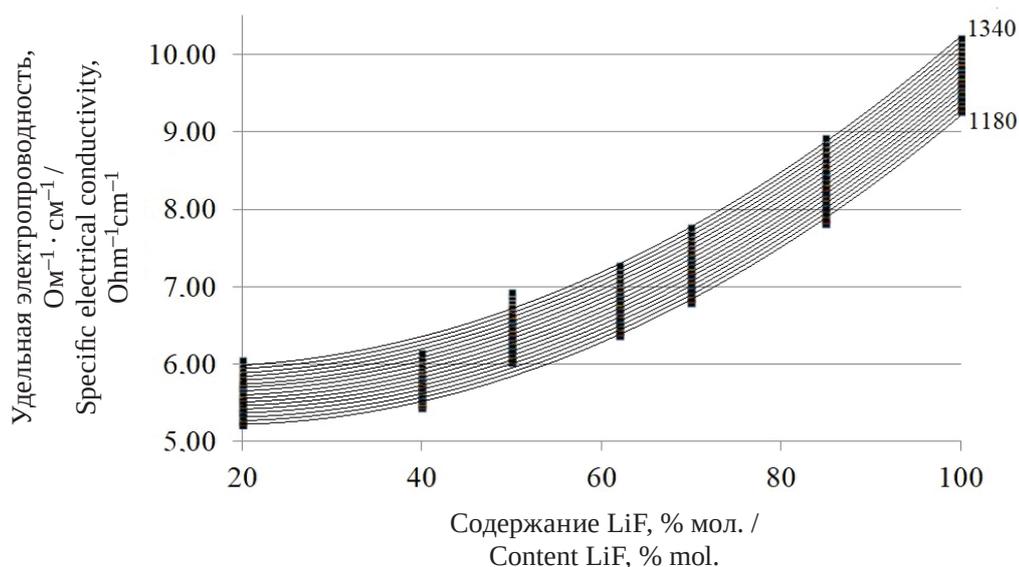


Рис. 3. Графические зависимости удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF от содержания LiF в интервале температур 1180...1340 К

Fig. 3. Graphical dependences of the specific electrical conductivity of LiF+NaF mixture melts on the LiF content in the temperature range 1180...1340 K



Анализ изотерм удельной электропроводности (см. рис. 3) показал, что в зависимости от содержания LiF они описываются уравнением

$$\kappa = a + bx^2,$$

где x – содержание LiF, % мол. Средний коэффициент корреляции составил 0,9952; среднеквадратичное отклонение $0,1309 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Коэффициенты a , b меняются линейно в зависимости от температуры (рис. 4):

$$a = (-1.5 \pm 0.4) + (5.3 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} \cdot T \quad R = 0.9907;$$

$$b \cdot 10^4 = (1.9 \pm 0.2) + (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \cdot T \quad R = 0.9855.$$

В табл. 5 приведены значения коэффициентов a и b в уравнении зависимости удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF от содержания LiF $\kappa = a + bx^2$ в интервале температур 1080...1340 К.

Полученные зависимости позволяют рассчитать коэффициенты для различных температур и затем вычислить числовое значение удельной электропроводности для любых заданных концентраций LiF в расплаве смесей LiF+NaF, в том числе не входящих в исходные (справочные) данные.

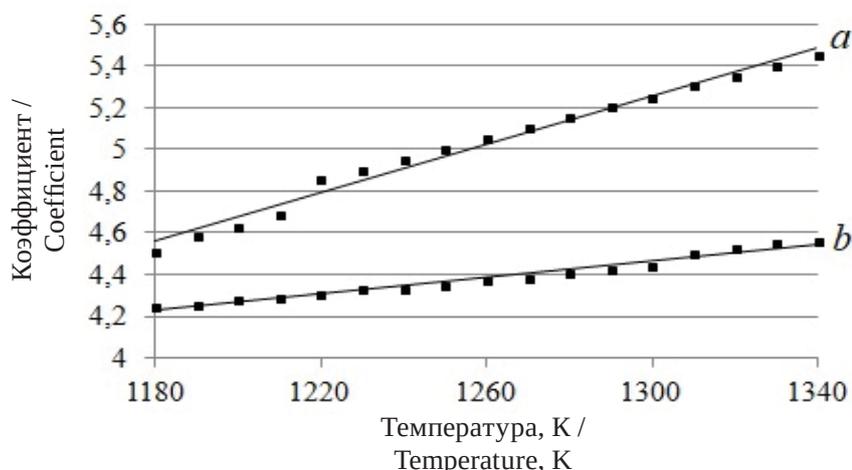


Рис. 4. Графические зависимости для коэффициентов a , b от температуры
Fig.4. Graphic dependences for coefficients a , b on temperature

Таблица 5 / Table 5

Коэффициенты a , b в уравнении зависимости удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF от содержания LiF в интервале температур 1020...1340 К
Coefficients a , b in the equation for the dependence of the specific electrical conductivity of melts of LiF+NaF mixtures on the LiF content in the temperature range 1020...1340 K

T	a	$b \cdot 10^4$
1180	4.9±0.3	4.2±0.5
1190	4.9±0.3	4.3±0.5
1200	5.0±0.3	4.3±0.5
1210	5.0±0.3	4.3±0.5
1220	5.1±0.3	4.3±0.5
1230	5.1±0.3	4.3±0.5
1240	5.2±0.3	4.3±0.5
1250	5.2±0.3	4.4±0.5
1260	5.2±0.3	4.4±0.5
1270	5.3±0.3	4.4±0.5
1280	5.4±0.3	4.4±0.5
1290	5.4±0.3	4.4±0.5
1300	5.4±0.3	4.4±0.5
1310	5.4±0.2	4.5±0.4
1320	5.5±0.2	4.5±0.5
1330	5.6±0.2	4.6±0.5
1340	5.6±0.2	4.6±0.4



В табл. 6 приведены значения удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF для интервала температур 1020–1170 К и содержания фторида лития 40, 50, 62, 85,

100% мол., рассчитанные изотермическим методом по уравнению $\kappa = a + bx^2$ (x – содержание LiF) с предварительным расчетом коэффициентов a и b .

Таблица 6 / Table 6

Значения удельной электропроводности ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) расплавов смесей LiF+NaF, рассчитанные изотермическим методом
Values of specific electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) of mixtures melt calculated by the isothermal method

T, К	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.					
	40	50	62	70	85	100
1020				5.86		
1030			5.51	5.92		
1040			5.57	5.98		
1050			5.63	6.05		
1060			5.69	6.11	7.04	
1070		5.21	5.75	6.17	7.11	
1080		5.27	5.81	6.24	7.17	
1090		5.33	5.87	6.30	7.24	
1100		5.39	5.93	6.36	7.31	
1110		5.45	6.00	6.43	7.38	
1120		5.50	6.06	6.49	7.44	
1130		5.56	6.12	6.55	7.51	
1140	5.25	5.62	6.18	6.62	7.58	
1150	5.30	5.68	6.24	6.68	7.65	8.80
1160	5.36	5.74	6.30	6.74	7.72	8.88
1170	5.42	5.80	6.36	6.81	7.78	8.95

В сравнении со справочными данными (см. табл. 1) средняя относительная погрешность для значений табл. 6 составляет 1,38%, что свидетельствует об адекватности полученных уравнений и корректности рассчитанных значений удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF.

Для сравнения в табл. 7 представлены числовые значения удельной электропроводности, полученные для эвтектической смеси различными методами для интервала температур 1020...1340 К. Относительные отклонения рассчитаны по отношению к значениям удельной электропроводности расплава эвтектической смеси (61% мол. LiF, 39% мол. NaF, 649° С), рассчитанных методом линейного интерполирования по справочным данным (см. табл. 3).

Сравнение значений удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF от содер-

жания LiF в интервале температур 1020...1340 К, рассчитанных разными методами, показало, что средние значения относительного отклонения δ от значений, полученных по справочным данным линейной интерполяцией, составили для изоконцентрационного метода -0.18% , для изотермического метода 0.96% . Знак « \rightarrow » означает превышение расчетных данных по отношению к экспериментальным. Анализ результатов, полученных изоконцентрационным и изотермическим методами, показал удовлетворительную согласованность рассчитанных числовых значений удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур ($T_{\text{пл}} + n$) ($n = 5, 10, 50, 75, 100^\circ$ выше $T_{\text{пл}}$, отвечающей ликвидусу), что позволяет судить о корректности предложенных методов аналитического описания и расчета удельной электропроводности составов расплавов смесей LiF+NaF.



Таблица 7 / Table 7

Значения удельной электропроводности ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) эвтектической смеси LiF+NaF в интервале температур 1020...1340 К, рассчитанные разными методами
Values of specific electrical conductivity ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) of the LiF+NaF eutectic mixture in the temperature range 1020...1340 K, calculated by different methods

T	Линейное интерполирование / Linear interpolation	Изотермический метод / Isothermal method	δ %	Изоконцентрационный метод / Isoconcentration method	δ %
1020	5.44	5.40	0.74	5.45	-0.18
1030	5.49	5.46	0.55	5.51	-0.36
1040	5.54	5.52	0.36	5.56	-0.36
1050	5.60	5.58	0.36	5.62	-0.36
1060	5.66	5.64	0.35	5.67	-0.18
1070	5.72	5.70	0.35	5.73	-0.17
1080	5.77	5.76	0.17	5.79	-0.35
1090	5.83	5.82	0.17	5.84	-0.17
1100	5.89	5.88	0.17	5.90	-0.17
1110	5.94	5.94	0.00	5.95	-0.17
1120	6.00	6.01	-0.17	6.01	-0.17
1130	6.05	6.07	-0.33	6.06	-0.17
1140	6.11	6.13	-0.33	6.12	-0.16
1150	6.16	6.19	-0.49	6.17	-0.16
1160	6.22	6.25	-0.48	6.23	-0.16
1170	6.28	6.31	-0.48	6.29	-0.16
1180	6.33	6.09	3.79	6.34	-0.16
1190	6.39	6.17	3.44	6.40	-0.16
1200	6.44	6.22	3.42	6.45	-0.16
1210	6.50	6.28	3.38	6.51	-0.15
1220	6.55	6.46	1.37	6.56	-0.15
1230	6.61	6.51	1.51	6.62	-0.15
1240	6.66	6.56	1.50	6.67	-0.15
1250	6.72	6.62	1.49	6.73	-0.15
1260	6.77	6.68	1.33	6.78	-0.15
1270	6.83	6.73	1.46	6.84	-0.15
1280	6.89	6.79	1.45	6.90	-0.15
1290	6.94	6.85	1.30	6.95	-0.14
1300	7.00	6.90	1.43	7.01	-0.14
1310	7.05	6.99	0.85	7.06	-0.14
1320	7.11	7.04	0.98	7.12	-0.14
1330	7.16	7.09	0.98	7.17	-0.14
1340	7.22	7.15	0.97	7.23	-0.14

Заключение

По данным литературы проведено аналитическое описание изоконцентрационным методом удельной электропроводности расплавов смесей LiF+NaF с содержанием LiF в смеси 0...100% мол. Полученные уравнения представлены прямолинейными зависимостями.

Изоконцентрационным методом рассчитана удельная электропроводность расплавов смесей LiF+NaF для интервала температур 1020...1340 К.

Интерполяционным, изоконцентрационным и изотермическим методами рассчитаны числовые значения удельной электропроводности расплава эвтектики (61% мол. LiF, 39% мол. NaF).



Изоконцентрационным и изотермическим методами рассчитана удельная электропроводность расплавов смесей LiF+NaF для температур ($T_{пл} + n$) ($n = 5^\circ, 10^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$ выше температур ликвидуса).

Проведен сравнительный анализ числовых значений удельной электропроводности составов расплавов смесей LiF+NaF, включая эвтектический состав, полученных предложенными методами.

Полученные зависимости позволяют рассчитать числовое значение удельной электропроводности для любых заданных концентраций LiF в расплавах смесей LiF+NaF в диапазоне от 0 до 100% мол. LiF, предварительно рассчитав коэффициенты a и b в зависимости от температуры.

Список литературы

1. Коровин Н. В. Химические источники тока: справочник / под ред. Н. В. Коровина и А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наукова думка, 1988. 192 с.
3. Химическая энциклопедия : в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. М. : Сов. энцикл., 1990. Т. 2. 671 с.
4. Химическая энциклопедия : в 5 т. / под ред. И. Л. Кнунянца. М. : Большая Российская энцикл., 1992. Т. 3. 639 с.
5. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.
6. Блинкин В. Л., Новиков В. Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М. : Атомиздат, 1978. 111 с.
7. Гаркушин И. К. Применение солевых, окисно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Перм. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
8. Гасаналиев А. М., Гаркушин И. К., Дебиров М. А., Трунин А. С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала : Деловой мир, 2011. 159 с.
9. Chen B. X., Peng J. P., Wang Y. W., Di Y. Z. Study on Liquidus Temperature of NaF-KF-LiF-AlF₃ System with Low Cryolite Ratio // The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International. 2020. Vol. 51, № 3. P. 1181–1189. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01800-4>
10. Jiao H. D., Wang J. X., Tian D. H., Jiao S. Electrochemical Behaviour of K₂TiF₆ at Liquid Metal Cathodes in the LiF-NaF-KF Eutectic Melt // Electrochemistry. 2019. Vol. 87, № 3. P. 142–147. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00019>
11. Suzuki Y., Inoue Y., Yokota M., Goto T. Effects of Oxide Ions on the Electrodeposition Process of Silicon in Molten Fluorides // J. of the Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, № 13. P. D564–D568. <https://doi.org/10.1149/2.0441913jes>
12. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and unfueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. Vol. 146. Paper № 107608. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
13. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // J. of Fluorine Chem. 2009. Vol. 130, № 1. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
14. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Shtablavyi I., Faidiuk N., Savchuk R. Physical properties of liquid NaF-LiF-LaF₃ and NaF-LiF-NdF₃ eutectic alloys // J. of Nuclear Materials. 2013. Vol. 433, № 1–3. P. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.045>
15. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург : УроРАН, 2008. 340 с.
16. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. 112 с.
17. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts: Vol. 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. Vol. 3. P. 81. <https://doi.org/10.1063/1.3253134>
18. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. URL: <http://ceramics.org/> (дата обращения: 21.02.2024).
19. Справочник по расплавленным солям / под ред. А. Г. Морачевского. Л. : Химия, 1971. Т. 1. 168 с.
20. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей : в 2 т. Т. 1: Двойные системы / сост. Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Верещагина ; под общ. ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961. 846 с.
21. Посытайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч.1. Двойные системы с общим анионом. М. : Металлургия, 1977. 416 с.
22. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М. : Металлургия, 1975. 224 с.
23. Romatoski L. R., Hu W. Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: A review Author links open overlay panel // Annals of Nuclear Energy. 2017. Vol. 109. P. 635–647. <https://doi.org/10.1016/J.ANUCENE.2017.05.036>
24. Barborik P., Vaskova Z., Boca M., Priscak J. Physicochemical properties of the system (LiF + NaF + KF(eut.) + Na₇Zr₆F₃₁): Phase equilibria, density and volume properties, viscosity and surface tension // J. of Chem. Thermodyn. 2014. Vol. 76. P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2014.03.024>
25. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Никитина А. С., Андреева Я. А. Расчет плотности расплавов смесей LiF + NaF // Известия Саратовского университета.



- Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 290–299. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>
26. Замалдинова Г. И., Парфенова С. Н., Гаркушин А. И., Гаркушин И. К., Слепушкин В. В. Свойства s^1 -элементов, простых веществ, галогенидов и их смесей: аналитическое описание, расчет и взаимосвязь. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2010. 202 с.
 27. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Ленанд, 2014. 408 с.
 28. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л. : Химия, 1977. 360 с.
 29. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Истомова М. А., Трунова А. Н., Парфенова С. Н., Гаркушин А. И., Колядо А. В. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей. Самара : Самар. гос. тех. ун-т, 2017. 467 с.
 30. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное изучение рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 148 с.
 31. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Формирование автоматизированной информационно-поисковой системы для идентификации сложных химических соединений // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306, № 4. С. 911–915.
 32. Волков Л. П. Закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ. Теоретические и практические применения. Самара : Парус-Принт, 2002. 30 с.
 33. Волков Л. П. Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ на множестве элементарных функциональных частиц. Теоретические и практические применения. Самара : Парус-Принт, 2003. 39 с.
 34. Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc, 2002.
 35. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М. : Высш. шк., 2001. 575 с.
 36. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. : Химия, 1984. 168 с.
 37. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. М. : Наука, 1974. 108 с.
 3. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t. Pod red. I. L. Knunyantsa* [Knunyants I. L., ed. The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1990, vol. 2. 671 p. (in Russian).
 4. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t. Pod red. I. L. Knunyantsa* [Knunyants I. L., ed. The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1992, vol. 3. 639 p. (in Russian).
 5. Prisyazhnyj V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt environments. *Ionic Melts*, 1975, vol. 3, pp. 82–90 (in Russian).
 6. Blinkin B. L., Novikov V. N. *Zhidkosolevye yadernye reaktory* [Molten salt nuclear reactors]. Moscow, Atomizdat, 1978. 111 p. (in Russian).
 7. Garkushin I. K. The use of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology. In: *Termicheskiy analiz i fazovyye равновесия* [Thermal analysis and phase equilibria]. Perm', Perm State University Publ., 1984, pp. 101–111 (in Russian).
 8. Gasannaliev A. M., Garkushin I. K., Debirov M. A., Trunin A. S. *Primenenie rasplavov v sovremennoj nauke i tekhnike* [The use of melts in modern science and technology]. Mahachkala, Delovoy mir, 2011. 159 p. (in Russian).
 9. Chen B. X., Peng J. P., Wang Y. W., Di Y. Z. Study on Liquidus Temperature of NaF-KF-LiF-AlF₃ System with Low Cryolite Ratio. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International*, 2020, vol. 51, no. 3, pp. 1181–1189. <https://doi.org/10.1007/s11663-020-01800-4>
 10. Jiao H. D., Wang J. X., Tian D. H., Jiao S. Electrochemical Behaviour of K₂TiF₆ at Liquid Metal Cathodes in the LiF-NaF-KF Eutectic Melt. *Electrochemistry*, 2019, vol. 87, no. 3, pp. 142–147. <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.18-00019>
 11. Suzuki Y., Inoue Y., Yokota M., Goto T. Effects of Oxide Ions on the Electrodeposition Process of Silicon in Molten Fluorides. *J. of the Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166, no. 13, pp. D564–D568. <https://doi.org/10.1149/2.0441913jes>
 12. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts. *Annals of Nuclear Energy*, 2020, vol. 146, pp. 107608. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
 13. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *J. of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, no. 1, pp. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
 14. Bulavin L., Plevachuk Yu., Sklyarchuk V., Shtablavyi I., Faidiuk N., Savchuk R. Physical properties of liquid NaF-LiF-LaF₃ and NaF-LiF-NdF₃ eutectic alloys. *J. of Nuclear Materials*, 2013, vol. 433, no. 1–3, pp. 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.045>
 15. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnyye rasplavy: uprugiyе i kaloricheskiye svoystva* [Ionic melts: Elastic and caloric properties]. Ekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2008. 340 p. (in Russian).
 16. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskiye svoystva mnogokomponentnykh*

References

1. Korovin N. V. *Khimicheskie istochniki toka: Spravochnik. Pod red. N. V. Korovina, A. M. Skundina* [Korovin N. V., Skundin A. M., eds. Chemical current sources: Handbook]. Moscow, Moscow Power Engineering Institute Publ., 2003. 740 p. (in Russian).
2. Delimarskiy Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied Chemistry of Ionic Melts]. Kiev, Naukova dumka, 1988. 192 p. (in Russian).



- solevykh sistem [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiya, 1984. 112 p. (in Russian).
17. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts: 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1974, vol. 3, pp. 81. <https://doi.org/10.1063/1.3253134>
 18. ACerS-NIST. *Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology*. Available at: <http://ceramics.org/> (accessed April 29, 2021).
 19. *Spravochnik po rasplavlennym solyam. Pod red. A. G. Morachevskogo*. Vol. 1 [Morachevskij A. G., ed. Handbook of molten salts. Vol. 1]. Leningrad, Khimiya, 1971. 168 p. (in Russian).
 20. *Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley: v 2 t. T. 1: Dvoynnye sistemy*. Sost. Voskresenskaya N. K., Evseeva N. N., Berul' S. I., Vereshchagina I. P. Pod red. N. K. Voskresenskoj [Voskresenskaya N. K., ed. A handbook to the fusibility of systems of anhydrous inorganic salt: in 2 vols. Vol. 1: Binary systems]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1961. 846 p. (in Russian).
 21. Posypajko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch.1. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom* [Fusibility diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 416 p. (in Russian).
 22. Vozdvizhenskij V. M. *Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya* [Forecast of binary state diagrams]. Moscow, Metallurgiya, 1975. 224 p. (in Russian).
 23. Romatoski R. R., Hu W. Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: A review Author links open overlay panel. *Annals of Nuclear Energy*, 2017, vol. 109, pp. 635–647. <https://doi.org/10.1016/J.ANUCENE.2017.05.036>
 24. Barborik P., Vaskova Z., Boca M., Priscak J. Physicochemical properties of the system (LiF + NaF + KF(eut.) + Na₇Zr₆F₃₁): Phase equilibria, density and volume properties, viscosity and surface tension. *J. of Chem. Thermodyn.*, 2014, vol. 76, pp. 145–151. <https://doi.org/10.1016/J.JCT.2014.03.024>
 25. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Nikitina A. S., Andreeva Ya. A. Density calculation for melts of mixture LiF+NaF. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 290–299 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>
 26. Zamaldinova G. I., Parfenova S. N., Garkushin A. I., Garkushin I. K., Slepushkin V. V. *Svoystva s¹-elementov, prostykh veshchestv, galogenidov i ikh smesey: analiticheskoe opisaniye, raschet i vzaimosvyaz'* [Properties of s¹-elements, simple substances, halogenides and their mixes: Analytical description, calculation and interrelation]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2010. 202 p. (in Russian).
 27. Karapetyants M. Kh. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods for comparative calculation of physical and chemical properties]. Moscow, Lenand, 2014. 408 p. (in Russian).
 28. Viktorov M. M. *Metody vychisleniya fiziko-khimicheskikh velichin i prikladnye raschety* [Methods for calculating physico-chemical quantities and applied calculations]. Leningrad, Khimiya, 1977. 360 p. (in Russian).
 29. Garkushin I. K., Lavrent'eva O. V., Istomova M. A., Trunova A. N., Parfenova S. N., Garkushin I. K., Kolyado A. V. *Metody rascheta svoystv elementov, prostykh veshchestv, soedineniy i smesey: uchebnoye posobie* [Methods for calculating the properties of elements, simple substances, compounds and mixes]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2017. 467 p. (in Russian).
 30. Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Dvoryanova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelozhnykh i shchelozhnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental study of series of halogenides systems of alkaline and alkaline-earth elements]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2006. 148 p. (in Russian).
 31. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Vetokhin V. N., Volkov L. P. Automated computer structure identification of chemical compounds. *USSR Academy of Sciences*, 1989, vol. 306, no. 4, pp. 911–915 (in Russian).
 32. Volkov L. P. *Zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv. Teoreticheskie i prakticheskie primeneniya* [Regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances. Theoretical and practical applications]. Samara, Parus-Print, 2002. 30 p. (in Russian).
 33. Volkov L. P. *Novyye zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv na mnozhestve elementarnykh funktsional'nykh chastits. Teoreticheskie i prakticheskie primeneniya* [New regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances on a multitude of elementary functional particles. Theoretical and practical applications]. Samara, Parus-Print, 2003. 39 p. (in Russian).
 34. *Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01*. SYSTAT Software Inc, 2002.
 35. Venttsel' E. S. *Teoriya veroyatnostey* [Probability theory]. Moscow, Vysshaya shkola, 2001. 575 p. (in Russian).
 36. Charykov A. K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza* [Mathematical processing of the chemical analysis results]. Leningrad, Khimiya, 1984. 168 p. (in Russian).
 37. Zajdel' A. N. *Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin* [Errors of physical quantities measurements]. Moscow, Nauka, 1974. 108 p. (in Russian).

Поступила в редакцию: 08.05.2024; одобрена после рецензирования 20.09.24;
 принята к публикации 25.09.2024; опубликована 25.12.2024
 The article was submitted 08.05.2024; approved after reviewing 20.09.24;
 accepted for publication 25.09.2024; published 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 392–401

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 392–401

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

Научная статья

УДК 544(42.032+722.3)

Прививочная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на облученную пленку полиэтилена и оценка прочностных характеристик привитых сополимеров



А. С. Обшицер^{1,2}✉, Т. А. Байбурдов^{1,2}, С. Л. Шмаков², Е. Ю. Швецова^{1,2}, А. М. Захаревич²

¹ООО «АКРИПОЛ», Россия, 410059, г. Саратов, ул. Советско-Чехословацкой дружбы, д. 1

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Обшицер Артур Самирович, ¹научный сотрудник, ²соискатель Института химии, artur.obschiczer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, ¹директор, ²доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Шмаков Сергей Львович, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Швецова Екатерина Юрьевна, ¹химик, ²студент Института химии, soundsstreet@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-1946-6024>

Захаревич Андрей Михайлович, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией диагностики наноматериалов и структур, lab-15@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3813-5870>

Аннотация. Мембраны на основе синтетических и модифицированных природных полимерных подложек широко используются в процессах сепарации и фильтрации, в качестве токопроводящих или изолирующих сред. Эффективным методом их получения является прививание мономеров на полимерный субстрат. Полиэтилен, как синтетический полимер, обладает высокими прочностными свойствами, термической и химической стойкостью, что делает его надежным каркасом для различных изделий. Целью данной работы было получение ионообменных привитых пленок на основе облученного полиэтилена, привитого метакриловой и акриловой кислотами, и регулирование их свойств на стадии синтеза. Метакриловую и акриловую кислоты на облученную полиэтиленовую пленку толщиной 30 ± 5 мкм прививали в концентрированных растворах с содержанием мономера до 45 мас.% с использованием соли двухвалентного железа при температурах 90–97°C. Варьировали концентрации мономеров, инициатора, добавок модификаторов и температуру проведения реакции. Кинетику прививочной полимеризации, степени прививания мономеров и впитывания электролита изучали гравиметрическим методом. Установлено влияние природы прививаемого мономера, концентраций компонентов и добавок модификаторов на степени прививания мономеров, и впитывания электролита и механические свойства привитых пленок. Проведён ИК-спектральный анализ полученных композитов, определён химический элементный состав, исследованы рельеф и морфология поверхности, оценены механические свойства методом одноосного растяжения. Исследование полученных ионообменных композитов с целью дальнейшего применения в технологии очистки сточных и промышленных вод от поливалентных металлов и в качестве ионопроводящих сред будет проведено в дальнейшем.

Ключевые слова: прививочная полимеризация, облученный полиэтилен, метакриловая кислота, акриловая кислота, гидрофильные пленки

Для цитирования: Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., Швецова Е. Ю., Захаревич А. М. Прививочная полимеризация метакриловой и акриловой кислот на облученную пленку полиэтилена и оценка прочностных характеристик привитых сополимеров // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 392–401. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Graft polymerization of methacrylic and acrylic acids on preirradiated polyethylene film and evaluation of strength characteristics of graft copolymers

A. S. Obshitser^{1,2}✉, T. A. Bayburdov^{1,2}, S. L. Shmakov², E. Y. Shvetsova^{1,2}, A. M. Zakharevich²

¹ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby St., Saratov 410059, Russia

²Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

© Обшицер А. С., Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л., Швецова Е. Ю., Захаревич А. М., 2024



Arthur S. Obshtiser, artur.obschiczer@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>

Telman A. Bayburdov, bta@acrypol.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>

Sergei L. Shmakov, shmakovsl@info.sgu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>

Ekaterina Y. Shvetsova, soundsstreet@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-1946-6024>

Andrei M. Zakharevich, lab-15@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3813-5870>

Abstract. Membranes on the basis of synthetic and modified natural polymeric substrates are widely used in separation and filtration processes and as conductive or isolating media. Grafting acrylic monomers onto polymeric substrates is an effective method of their production. Polyethylene, a synthetic polymer, has high strength properties, thermal and chemical resistance, which makes it a good substrate for various products. The objective of this work was producing ion exchange grafted films on the basis of preirradiated polyethylene grafted with methacrylic and acrylic acids, and regulation of their properties during synthesis. Methacrylic and acrylic acids have been grafted onto preirradiated polyethylene film (thickness $30 \pm 5 \mu\text{m}$) in concentrated solutions with a monomer content up to 45 wt.% in the presence of iron (II) ions at temperatures within $90\text{--}97^\circ\text{C}$. The concentration of the monomers, initiators, additives of modifiers and the reaction temperature have been varied. The kinetics of grafting polymerization, grafting degree and the degree of swelling in an electrolyte have been studied by a gravimetric method. The influence of the nature of grafted monomers, the concentration of components and modifiers on the above quantities and mechanical properties of the grafted films have been established. Our modified films have been characterized by FTIR spectroscopy, chemical elemental analysis, scanning electron microscopy (the relief and surface morphology), and their mechanical properties have been assessed by the uniaxial tensile method. The study of the resulting ion exchange composites for the purpose of further application in the technology of treating waste and industrial waters from polyvalent metals and as ion conducting media will be carried out in the future.

Keywords: grafting polymerization, preirradiated polyethylene, methacrylic acid, acrylic acid, hydrophilic films

For citation: Obshtiser A. S., Bayburdov T. A., Shmakov S. L., Shvetsova E. Y., Zakharevich A. M. Graft polymerization of methacrylic and acrylic acids on preirradiated polyethylene film and evaluation of strength characteristics of graft copolymers. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 392–401 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-392-401>, EDN: IAVWPF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Синтетические мембраны на основе полиэтилена (ПЭ) получили широкое распространение в области разделительных, электротехнических и фильтрующих технологий [1]. При производстве таких мембран ПЭ подвергают модификации для придания материалу гидрофильности, например, прививанием олигомерных цепочек с полярными группами. Иницирование прививочной полимеризации достигается либо прямым облучением полимера-носителя в среде мономера, либо его предварительным облучением в атмосфере воздуха с последующим контактом с реакционной средой. На механические свойства существенно влияют равномерность распределения привитых цепочек на полимере-носителе и эффективность реакции прививания. Накоплен большой опыт в прививании на ПЭ мономеров с полярными группами в присутствии солей меди и железа в среде органических растворителей под действием γ -излучения [2, 3]. Однако данные методы весьма ограниченно применялись для прививания на предварительно облучённый ПЭ таких гидрофильных мономеров, как метакриловая (МАК) и акриловая (АК) кислоты [4–6], и зависимость механических характеристик получаемых композитов от условий синтеза не была выявлена.

Прививочная полимеризация МАК и АК на поверхность плёнок полиэтилена высокого давления (ПЭВД) как способ создания гидрофильных пленок позволяет комбинировать свойства полиэтилена как субстрата и акриловых полимеров для создания композиционных материалов, обладающих химической и термической устойчивостью, механической прочностью, селективностью по отношению к пропускаемым ионам и электрической проводимостью. Получение таких материалов для промышленного применения является важной задачей [1, 2]. В данной работе изучено влияние условий синтеза на кинетику прививания МАК и АК, а также на надмолекулярную структуру гидрофильных пленок (обозначаемых далее как пАК–ПЭВД и пМАК–ПЭВД).

Материалы и методы

В качестве модифицируемого полимерного субстрата использовали плёнку из ПЭВД толщиной $30\text{--}35 \mu\text{m}$, предварительно (в заводских условиях) облучённую источником γ -излучения Co^{60} (марка 15303-003, ГОСТ 16337-77). В качестве прививаемых мономеров были выбраны АК (АА) и МАК (МАО) марки «Ледяная» (ООО «САЛАВАТ», РФ). Растворителем служила дистиллированная вода, модифицирующими добавками являлись глицерин ч.д.а. (Гл, Glr)



(ГОСТ 6259-75), этиленгликоль ч.д.а. (ЭГ, EG) (ГОСТ 10164-75, ООО «Нева Реактив», РФ) и изобутиловый спирт ч.д.а. (ИБС, IbA) (ГОСТ 6016-77, АО «ЭКОС-1», РФ). Использовали также сульфат железа (II)–аммония (ГОСТ 4208-72), серную кислоту (ГОСТ 4204-77), бензолсульфоновую кислоту (БСК, BSA) (ТУ 2471-001-77057039-2006), лимонную кислоту безводную (ГОСТ 31726-2012) и гидроксид калия марки х.ч. (ГОСТ 24363-80, ООО «Нева Реактив», РФ).

Прививочную полимеризацию МАК и АК на облучённую плёнку ПЭВД проводили в концентрированных (до 45 мас.%) растворах. На всём протяжении процесса температура реакционной смеси поддерживалась равной $97 \pm 1^\circ\text{C}$, ниже которой прививания мономеров на субстрат не происходило. Реакция инициировалась алкокси-радикалами, получающимися при взаимодействии ионов Fe^{2+} с гидропероксидными и пероксидными группами облучённого субстрата. Варьировали концентрации МАК (5–35 мас.%) и АК (15–45 мас.%), концентрацию ионов Fe^{2+} (36–108 мМ), соотношение МАК/АК в реакционной смеси при совместной сополимеризации, содержание в среде изобутилового спирта (11–19 об.%) и глицерина (0–17 об.%) для МАК; этиленгликоля (0–27 об.%) и глицерина (0–24 об.%) для АК. Для анализа из реакционной смеси отбирали пробы привитого субстрата через каждые 30 мин, реакцию считали оконченной по достижении постоянного значения степени прививания. Полученные образцы отмывали водным раствором лимонной кислоты от инициатора и горячей водой – от остаточных мономеров. Привитые плёнки вытягивали на поликарбонатном стекле и сушили при комнатной температуре в течение суток перед дальнейшим анализом.

Степень прививания (P , %) оценивали гравиметрически на аналитических весах (EP214С, OHAUS, Швейцария) и рассчитывали по формуле:

$$P = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_0 и m_1 – начальная и конечная масса сухого субстрата соответственно.

ИК-спектры исходного и модифицированного ПЭВД снимали на ИК-фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «МОНИТОРИНГ», РФ). Элементный состав материала определяли методом рентгеноспектрального энергодисперсионного микроанализа, рельеф и морфологию поверхности образцов исследовали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия) в режиме высокого ваку-

ума (порядка 0.01 Па). Ускоряющее напряжение составляло 30 кэВ (морфология) и 20 кэВ (элементный состав). Перед исследованием образцы обезжизивали в вакуумной камере (0.08 мбар), закрепляли на предметном столике вакуумной двухсторонней углеродной проводящей липкой лентой, и на их поверхность напыляли тонкий слой золота (5–10 нм) в вакуумной камере.

Для определения степени впитывания электролита выбирали однородную по внешнему виду привитую область субстрата и вырезали образец площадью 1 см^2 и массой не менее 10 мг. После доведения до постоянной массы в сушильном шкафу образец выдерживали в 40% растворе KOH (модельный электролит, использующийся в щелочных аккумуляторах) в течение 2 ч, промывали дистиллированной водой, удаляли излишки воды в виде капель и взвешивали.

Степень впитывания электролита (W , г/г) определяли по формуле:

$$W = \frac{m_2}{m_1}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – масса привитой плёнки до и после вымачивания в электролите соответственно.

Механические свойства образцов испытывали на универсальной разрывной машине Tinius Olsen H1KS (Англия) методом одноосного растяжения. Из привитой плёнки вырезали образцы размером $15 \times 50 \text{ мм}$ без видимых внешних дефектов (складок и трещин). Толщину образцов измеряли с помощью цифрового микрометра Electronic Digital Outside Micrometer (Япония) с точностью $\pm 0.01 \text{ мм}$. Разрывную нагрузку (σ , МПа) и относительное удлинение образца при разрыве (ε , %) рассчитывали по формулам:

$$\sigma = \frac{F}{ab}, \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где F – сила растяжения, a и b – толщина и ширина образца соответственно, Δl и l_0 – абсолютное удлинение образца при разрыве и начальная длина образца соответственно. Для сравнения брали разрывную нагрузку ($18 \pm 2.4 \text{ МПа}$) и относительное удлинение ($73 \pm 5.8\%$) облучённой непривитой плёнки ПЭВД как субстрата.

Результаты и их обсуждение

Влияние начальной концентрации мономера на P и W привитых сополимеров показано на рис. 1, а, из которого видно, что как степень



прививания МАК (кривая 1) и АК (кривая 3), так и степень впитывания электролита для пМАК–ПЭВД (кривая 2) и пАК–ПЭВД (кривая 4) возрастали с начальной концентрацией каждого мономера в реакционной смеси (при равной продолжительности синтеза), что согласуется с общими закономерностями радикальной полимеризации акриловых мономеров [3]. Для плёнок

пАК–ПЭВД разрывная нагрузка (см. рис. 1, б, кривая 3) значительно возрастала с увеличением количества привитой АК, а относительное удлинение при разрыве уменьшалось (кривая 4). Напротив, для образцов пМАК–ПЭВД разрывная нагрузка (кривая 1) и хрупкость привитой плёнки (кривая 2) практически не зависели от концентрации мономера в реакционной смеси.

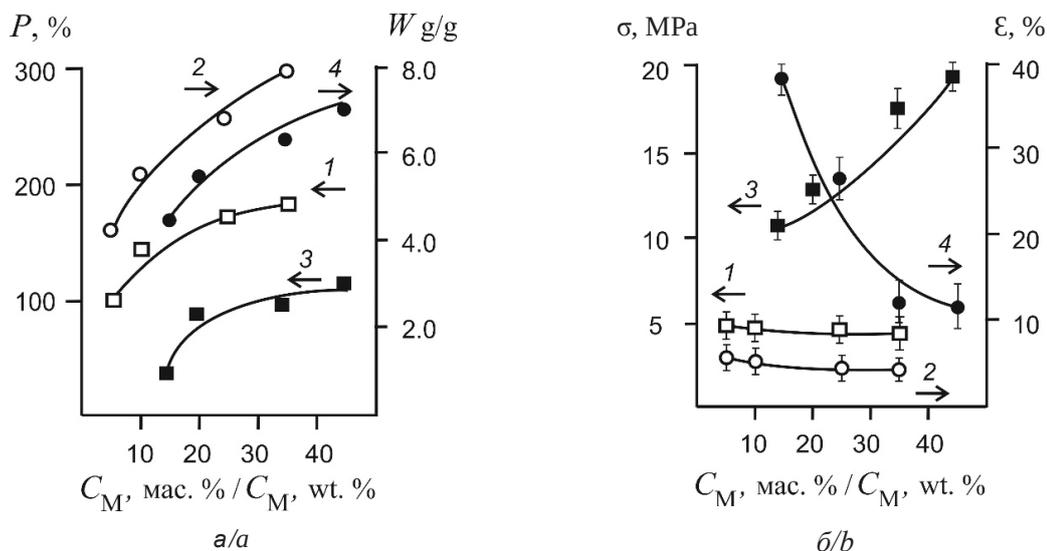


Рис. 1. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов (б) от начальной концентрации МАК (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4) в реакционной смеси; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$; $[\text{БСК}] = 1 \text{ мас.}\%$; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ мин}$

Fig. 1. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), the tensile strength σ and elongation at break ϵ (b) of the grafted samples on the content of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4) in solution; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ Мм}$; $[\text{BSA}] = 1 \text{ wt.}\%$; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120 \text{ min}$

На рис. 2, а представлено влияние начальной концентрации ионов Fe^{2+} на степень прививания для МАК (кривая 1) и АК (кривая 3) и степень впитывания электролита для пМАК–ПЭВД (кривая 2) и пАК–ПЭВД (кривая 4) соответственно. Монотонное снижение указанных величин при увеличении $[\text{Fe}^{2+}]$ в реакционной смеси свыше 36 ммоль/л может быть следствием преждевременного обрыва растущих цепей макрорадикалов [4]. Однако увеличение концентрации ионов Fe^{2+} позволило повысить разрывную нагрузку для образцов пМАК–ПЭВД (см. рис. 2, б, кривая 1) и пАК–ПЭВД (кривая 3), и относительное удлинение при разрыве пМАК–ПЭВД (кривая 2) и пАК–ПЭВД (кривая 4). Можно предположить, что это обусловлено меньшим разрушением структуры субстрата при пониженных степенях прививания.

Далее готовили и изучали плёнки, привитые смесью обоих мономеров. Влияние массовой доли МАК в реакционной смеси мономеров на степень прививания и степень впитывания электролита, а также разрывную нагрузку и относительное удлинение при разрыве представлены на рис. 3. С ростом доли МАК в реакционной смеси степени прививания (см. рис. 3, а, кривая 1) и впитывания электролита (кривая 2) возрастают, что согласуется с данными рис. 2 и подтверждает большую реакционную способность МАК по сравнению с АК за счёт природы самого мономера [5]. Показатели разрывной нагрузки (кривая 1) и относительного удлинения (кривая 2) на рис. 3, б уменьшались с увеличением доли МАК в системе.

Известно, что эффективным методом контроля прививочной сополимеризации мономеров и структуры получаемых композитов является



добавление в реакционную смесь органических растворителей, таких как ацетон, бензол, диметилформамид и диоксан, которые позволяют облегчить контакт и взаимодействие гидрофильных

мономеров с гидрофобной поверхностью полимера-носителя [6]. Нами для этой цели в качестве добавок были выбраны спирты различной атомности: изобутиловый спирт, этиленгликоль и глицерин.

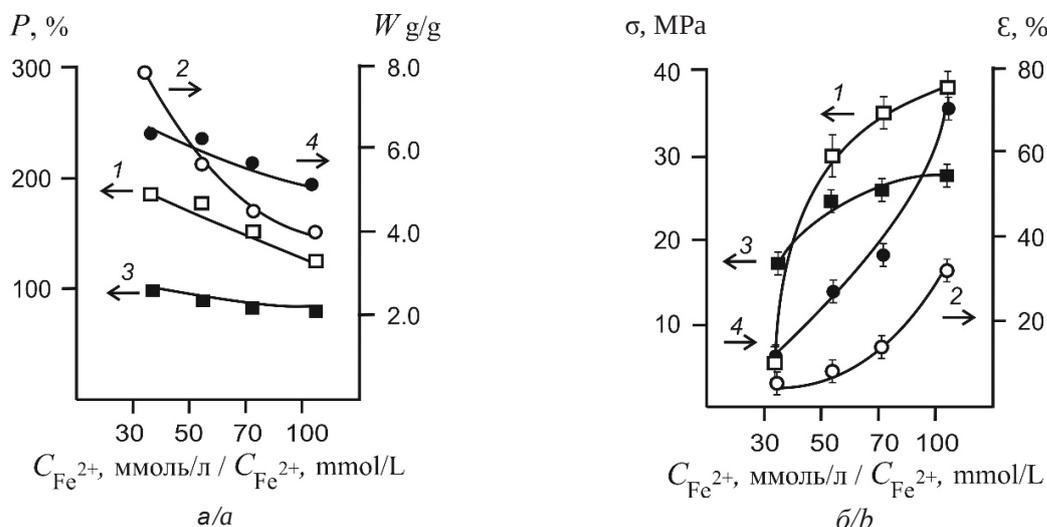


Рис. 2. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов (б) от начальной концентрации ионов Fe^{2+} в исходной мономерной смеси МАК (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4); при постоянном содержании [МАК] = [АК] = 35 мас.%; [БСК] = 1 мас.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$; $t = 120$ мин

Fig. 2. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), the tensile strength σ and elongation at break ϵ (b) of the grafted samples on the Fe^{2+} content in solution of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4); [MAA] = [AA] = 35 wt.%; [BSA] = 1 wt.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$; $t = 120$ min

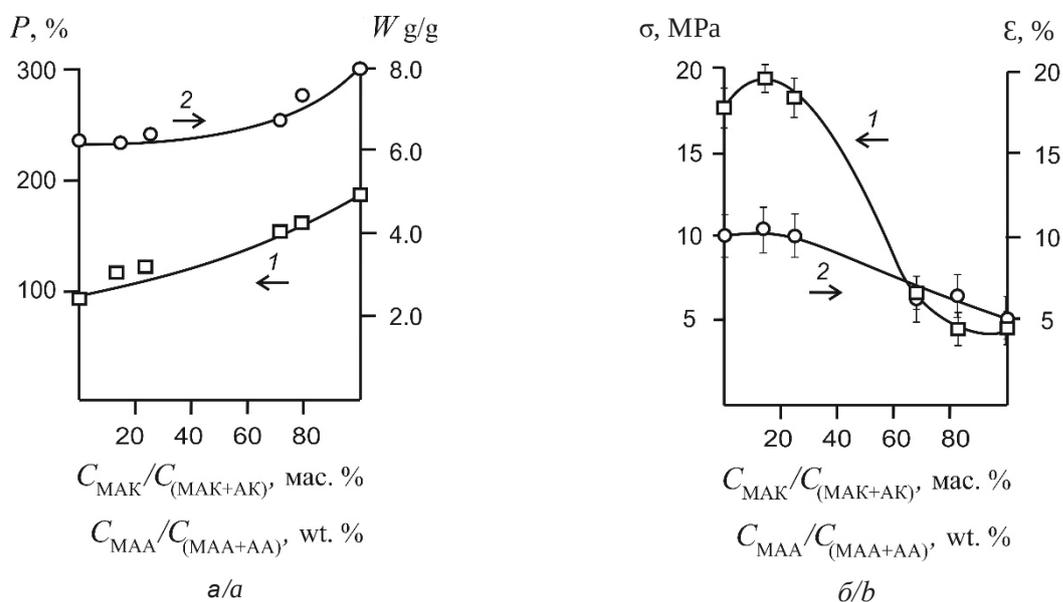


Рис. 3. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов (б) от массовой доли МАК в исходной мономерной смеси, [МАК] + [АК] = 35 мас.%; $[Fe^{2+}] = 36$ мМ; [БСК] = 1 мас.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$; $t = 120$ мин

Fig. 3. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), the tensile strength σ and elongation at break ϵ (b) of the grafted samples on the MAA content in solution, [MAA] + [AA] = 35 wt.%; $[Fe^{2+}] = 36$ mM; [BSA] = 1 wt.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ C$; $t = 120$ min



Одновременно изучали возможность снижения температуры реакции за счёт применения названных модификаторов среды. Обнаружили, что в среде изобутилового спирта эффективность реакции прививания МАК снижается при понижении температуры до $90 \pm 1^\circ\text{C}$, в то время как в случае АК прививания на субстрат не происходило. На

рис. 4, а показано, что степень прививания мономера (кривая 1) и степень впитывания электролита (кривая 2) уменьшались с долей вводимого в реакционную смесь изобутилового спирта. Одновременно растут значения разрывной нагрузки (см. рис. 4, б, кривая 1) и относительного удлинения при разрыве (см. рис. 4, б, кривая 2).

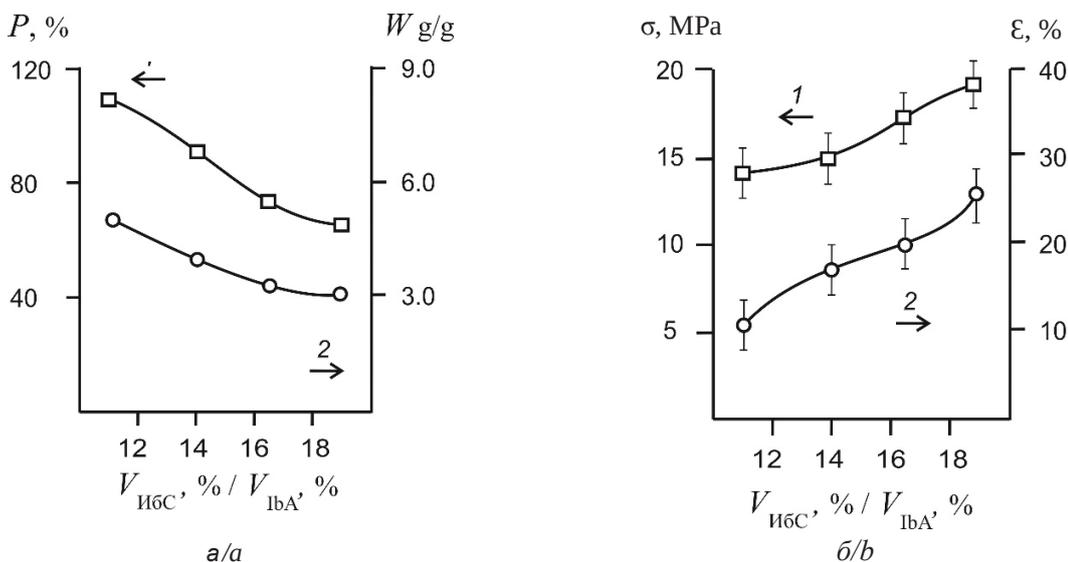


Рис. 4. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов (б) от объёмной доли ИБС в исходной мономерной смеси при постоянном содержании $[\text{МАК}] = 35 \text{ мас.}\%$; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$; $[\text{БСК}] = 1 \text{ мас.}\%$; $T_0 = 90 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 180 \text{ мин}$

Fig. 4. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), the tensile strength σ and elongation at break ϵ (b) of the grafted samples on the IbA content in solution; $[\text{MAA}] = 35 \text{ wt.}\%$; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ mM}$; $[\text{BSA}] = 1 \text{ wt.}\%$; $T_0 = 90 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 180 \text{ min}$

Иную ситуацию наблюдали при добавлении этиленгликоля, в среде которого температуру реакции удалось снизить до $93 \pm 1^\circ\text{C}$ для АК, где прививание мономера на субстрат происходило неоднородно, а в случае МАК прививания на субстрат не происходило вовсе. Зависимости степени прививания АК и степени впитывания электролита плёнкой ПАК–ПЭВД (а) и механических характеристик (б) при температуре синтеза $97 \pm 1^\circ\text{C}$ представлены на рис. 5. Степень прививания (кривая 1) возрастала в исследуемом диапазоне, однако впитывание электролита (кривая 2) значительно не изменялось (см. рис. 5, а). Поведение разрывной нагрузки (кривая 1) и относительного удлинения (кривая 2) представлено на рис. 5, б. Разрывная нагрузка (кривая 1) и относительное удлинение (кривая 2) возрастали с увеличением доли модификатора в реакционной смеси. Подобный ход кривых может быть

связан с увеличением количества сшивок между прививаемыми цепочками ПАК.

Влияние глицерина на степени прививания и впитывания электролита, а также прочностные показатели представлены на рис. 6. С увеличением количества вводимого глицерина возрастали степень прививания МАК (см. рис. 6, а, кривая 1) и АК (кривая 3) и впитываемость плёнок пМАК–ПЭВД (кривая 2) и ПАК–ПЭВД (кривая 4), что может быть связано с увеличением количества гидроксильных групп в молекуле модификатора среды. В пользу этого предположения свидетельствуют результаты по разрывной нагрузке пМАК–ПЭВД (см. рис. 6, б, кривая 1) и ПАК–ПЭВД (см. рис. 6, в, кривая 3) и относительному удлинению пМАК–ПЭВД (см. рис. 6, б, кривая 2) и ПАК–ПЭВД (см. рис. 6, в, кривая 4), где высокой степени прививания соответствуют низкие значения разрывной нагрузки и удлинения.

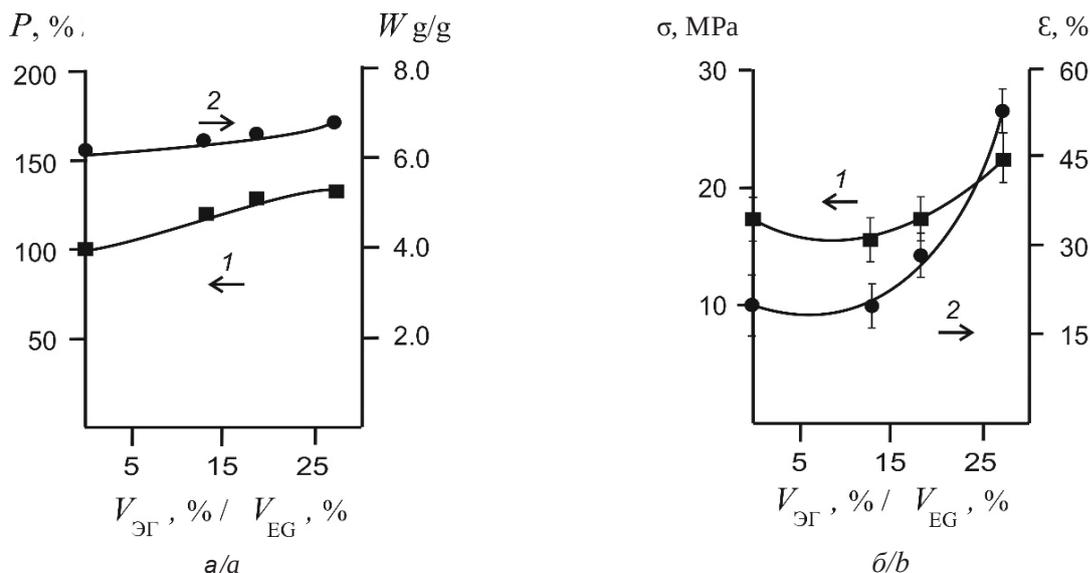


Рис. 5. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов (б) от объёмной доли ЭГ в исходной мономерной смеси при неизменном содержании [АК] = 35 мас.%; [Fe²⁺] = 36 мМ; [БСК] = 1 мас.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120$ мин

Fig. 5. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), the tensile strength σ and elongation at break ϵ of the grafted samples on the EG content in solution; [AA] = 35 wt.%; [Fe²⁺] = 36 mM; [BSA] = 1 wt.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120$ min

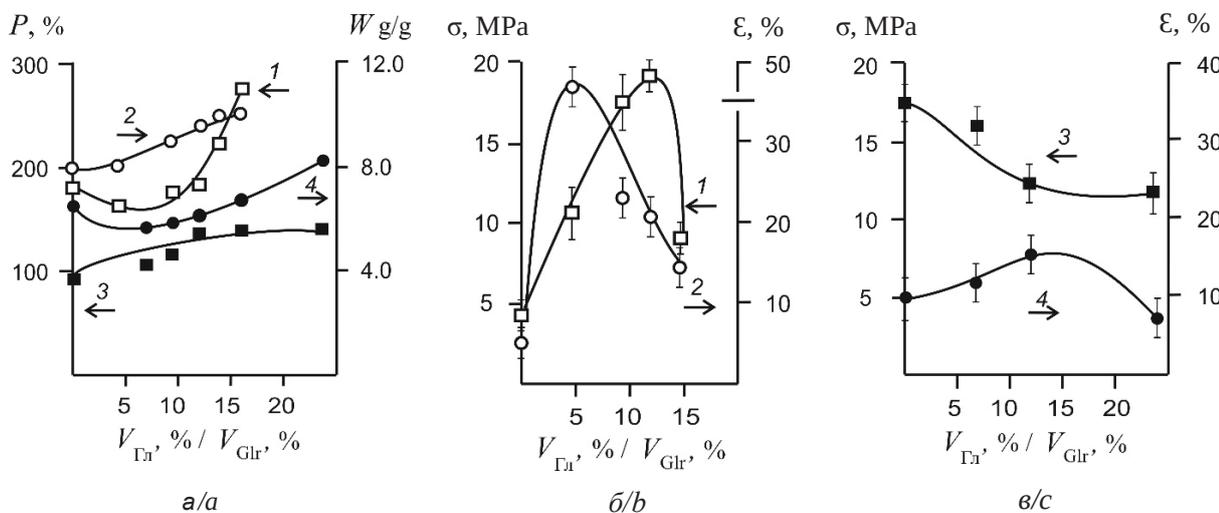


Рис. 6. Зависимость степени прививания P и степени впитывания электролита W (а), разрывной нагрузки σ и относительного удлинения при разрыве ϵ привитых образцов от объёмной доли Глр в исходной мономерной смеси МАК (кривые 1, 2) и АК (кривые 3, 4); [МАК] = 35 мас.%; [АК] = 35 мас.%; [БСК] = 1 мас.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120$ мин

Fig. 6. Dependence of the grafting degree P and the degree of electrolyte swelling W (a), of the tensile strength σ and elongation at break ϵ of the grafted samples on the Glr content in solution of MAA (curves 1 and 2) and AA (curves 3 and 4); [MAA] = 35 wt.%; [AA] = 35 wt.%; [Fe²⁺] = 36 mM; [BSA] = 1 wt.%; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$; $t = 120$ min

На рис. 7 приведены ИК-спектры плёнок ПЭВД (1) как исходных, так и с привитыми цепочками МАК (2) и АК (3), синтезированных согласно условиям рис. 1. В ИК-спектре ис-

ходной плёнки ПЭВД выделены характерные полосы поглощения при 2923, 2852, 1466 и 720 см⁻¹ группы CH₂ ПЭВД [7]. В дополнение к указанным полосам поглощения, в



ИК-спектрах привитых плёнок пМАК–ПЭВД и пАК–ПЭВД имеются: широкая полоса в области 2955 и 2842 cm^{-1} , характерная для колебаний группы ОН, полоса при 1710 cm^{-1} , отвечающая группе С=О [8], и полоса погло-

щения при 1176 cm^{-1} связи С–С [8, 9]. Также в ИК-спектре пМАК–ПЭВД присутствует ярко выраженная полоса 1379 cm^{-1} , характерная для группы CH_3 при четвертичном атоме углерода мономера (МАК) [10].

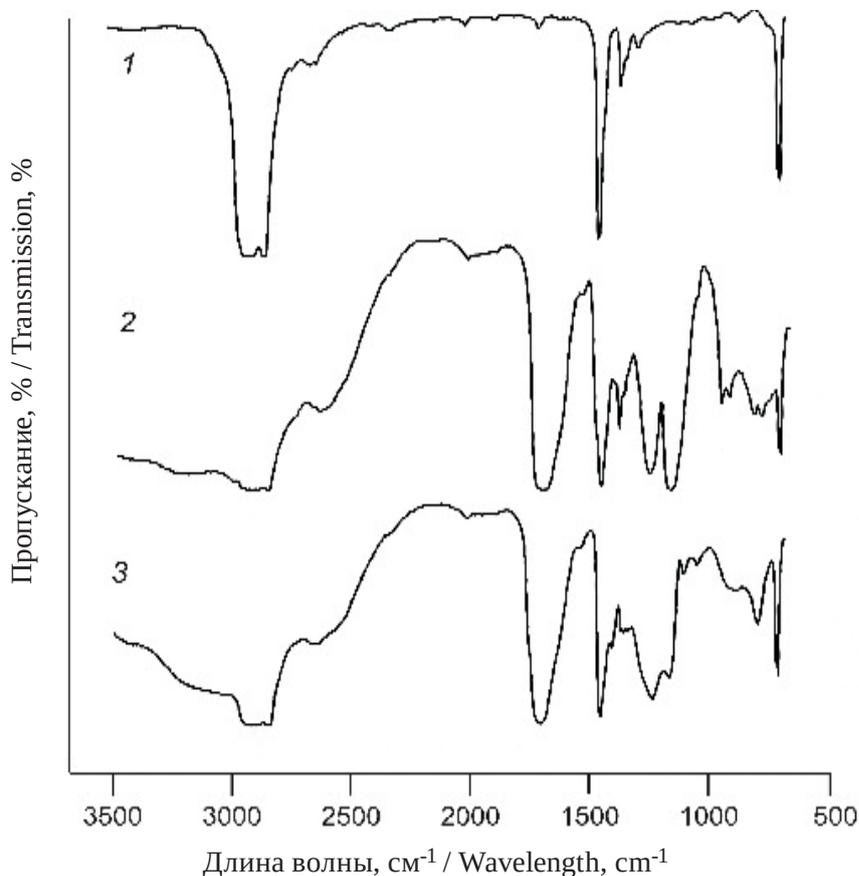


Рис. 7. Фурье-ИК-спектры: ПЭВД (1); пМАК–ПЭВД (2); пАК–ПЭВД (3) (условия синтеза: $[\text{M}] = 35 \text{ мас.}\%$; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ мМ}$; $[\text{БСК}] = 1 \text{ мас.}\%$; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$)

Fig. 7. FTIR spectra of (1) LDPE (1); pMAA-g-LDPE (2); pAA-g-LDPE (3) (grafting conditions: $[\text{M}] = 35 \text{ wt.}\%$; $[\text{Fe}^{2+}] = 36 \text{ mM}$; $[\text{BSA}] = 1 \text{ wt.}\%$; $T_0 = 97 \pm 1^\circ\text{C}$)

Рис. 8 иллюстрирует влияние добавок модификаторов на морфологию привитых плёнок пМАК–ПЭВД и пАК–ПЭВД. В отличие от исходной плёнки ПЭВД с однородной поверхностью (а), модифицированные образцы имеют развитую поверхность с включениями, складками и углублениями. Анализ наноструктуры показал наличие углублений с диаметром порядка 60–350 нм, причём размер неоднородностей практически не зависел от выбора модификатора среды.

Анализ элементного состава (таблица) показал наличие Fe на поверхности модифицированных образцов в примерно одинаковом количестве (0.16–0.32%), что можно объяснить

тем, что для синтеза данных образцов использовали одинаковое количество инициатора с Fe^{2+} . Содержание кислорода в модифицированных образцах различается; так, наименьшее содержание выявлено у плёнок пМАК–ПЭВД, полученных в среде изобутилового спирта, а наибольшее – у плёнок пАК–ПЭВД, полученных в среде глицерина. Наименьшему содержанию кислорода ожидаемо соответствует образец с наименьшей степенью прививания. Присутствие примесей может быть связано с неточностью методики проведения анализа (фоновыми эффектами) либо с неудовлетворительным процессом пробоподготовки, и может потребовать дополнительной стадии очистки.

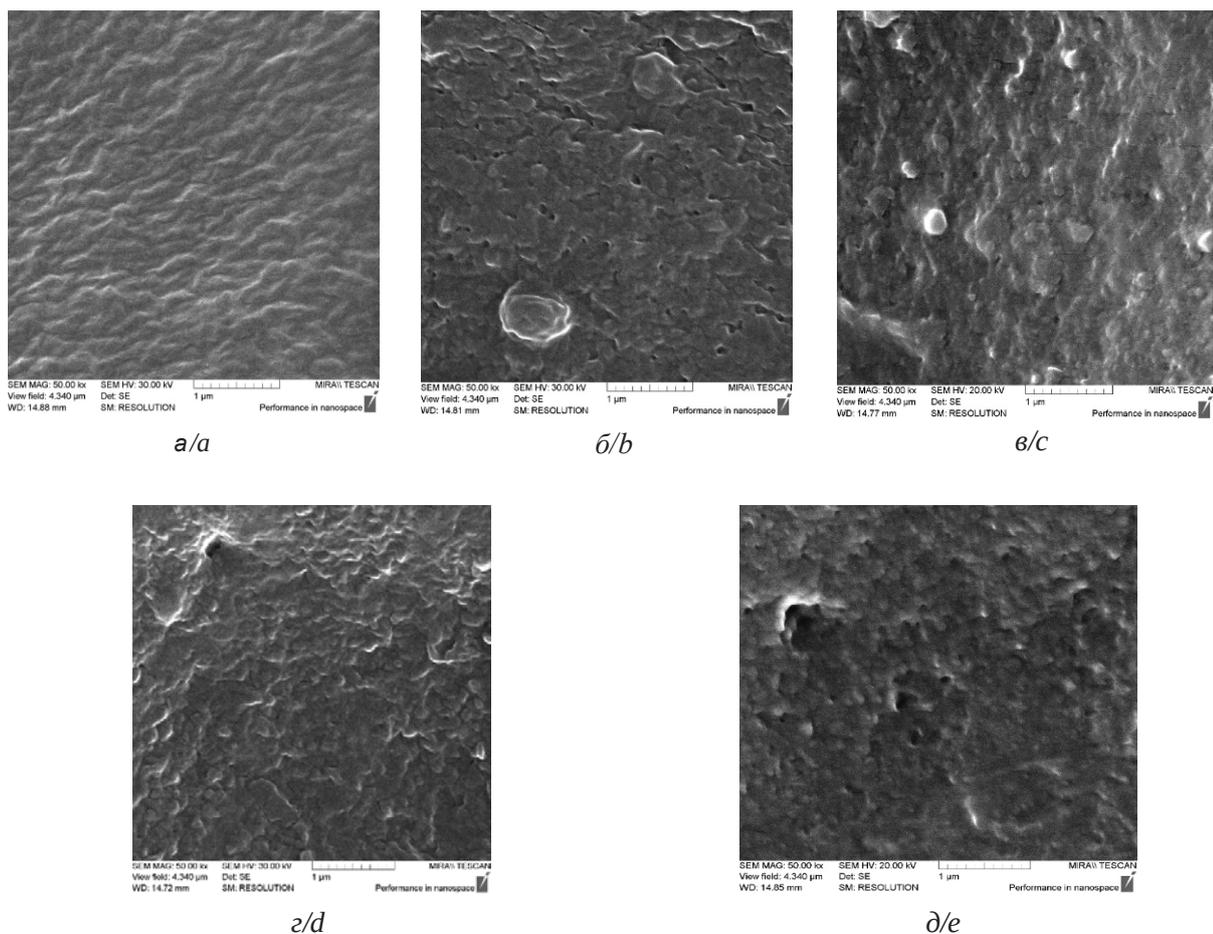


Рис. 8. СЭМ-изображения поверхности образцов: облучённой плёнки ПЭВД (а); пМАК–ПЭВД (б), синтезированного согласно условиям рис. 6; пАК–ПЭВД (в), синтезированного согласно условиям рис. 6; пМАК–ПЭВД (г), синтезированного согласно условиям рис. 4; пАК–ПЭВД (д), синтезированного согласно условиям рис. 5. Доля модификатора – до 12 об.% для каждого образца (увеличение 50 к \times)

Fig. 8. SEM images of the surface: an preirradiated LDPE film (a); pMAA-g-LDPE (b), produced under conditions of Fig. 6; pAA-g-LDPE (c), produced under conditions of Fig. 6; pAA-g-LDPE (d), produced under conditions of Fig. 4; pAA-g-LDPE (e), produced under conditions of Fig. 5. The modifier content was up to 12 vol.% for each sample (magnification 50 k \times)

Элементный состав поверхности образцов
Elemental surface composition of non-modified LDPE and grafted LDPE films

Образец / Sample	Модификатор / Modificator	Содержание элемента, вес. % / Content by elements, wt. %			
		С	О	Fe	примеси (в том числе Ca, Cu, Na)
ПЭВД	–	97.59	2.01	0.00	0.39
пАК-ПЭВД	Этиленгликоль	85.57	13.33	0.32	0.78
пАК-ПЭВД	Глицерин	79.14	20.02	0.22	0.62
пМАК-ПЭВД		87.01	11.16	0.23	1.6
пМАК-ПЭВД	Изобутиловый спирт	89.91	9.26	0.16	0.67



Выводы

В данной работе представлен метод получения ионообменных композитов на основе облучённой плёнки ПЭВД путём прививочной полимеризации метакриловой и акриловой кислот в концентрированных водных растворах. Дана оценка влияния условий синтеза на эффективность реакции прививания как в водной среде, так и в присутствии изобутилового спирта, этиленгликоля и глицерина. Показано, что большей способностью к прививанию на облучённую плёнку ПЭВД и впитыванию электролита обладает метакриловая кислота, в сравнении с акриловой кислотой. Установлено, что наибольшей способностью к выдерживанию приложенной нагрузки обладают привитые плёнки типа пАК–ПЭВД, в сравнении с пМАК–ПЭВД. Также успешно опробован метод повышения степени прививания, впитывания электролита и прочностных характеристик для привитых плёнок обоих типов, путём введения изобутилового спирта, этиленгликоля и глицерина на стадии синтеза. Проведены измерения элементного состава и исследования рельефа, морфологии поверхности пАК–ПЭВД и пМАК–ПЭВД, полученных в среде модифицирующих добавок. Возможность применения полученных привитых плёнок на основе ПЭВД в процессах для очистки сточных вод и в качестве ионопроводящих сред будет изучена в дальнейшем.

Список литературы / References

1. Wang H., Xu L., Li R., Pang L., Hu J., Wang M., Wu G. Highly hydrophilic ultra-high molecular weight polyethylene powder and film prepared by radiation grafting of acrylic acid. *Applied Surface Science*, 2016, vol. 382, pp. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.175>
2. Oraby H., Magdy M. Senna, Elsayed M., Gobara M. Fabrication of reverse-osmosis membranes for the desalination of underground water via the γ -radiation grafting of acrylic acid onto polyethylene films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, vol. 134, no. 41, art. no. 45410. <https://doi.org/10.1002/app.45410>
3. Ikram S., Kumari M., Gupta B. Thermosensitive membranes by radiation-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide/acrylic acid on polypropylene nonwoven fabric. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, vol. 80, pp. 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.08.013>
4. Kitaeva N. K., Bannova E. A. Modification of track membranes with grafted polymethacrylic acid. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 2, pp. 160–166. <https://doi.org/10.1134/S1070427214020062>
5. Li G., He G., Zheng Y., Wang X., Wang H. Surface photografting initiated by benzophenone in water and mixed solvents containing water and ethanol. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 123, pp. 1951–1959. <https://doi.org/10.1002/app.34683>
6. Abdel Ghaffar A. M., El-Arnaouty M. B., Aboufotouh Maysara E., Taher N. H. Radiation graft copolymerization of butyl methacrylate and acrylamide onto low density polyethylene and polypropylene films and its application in wastewater treatment. *J. Rad. Eff. Defects in Solids*, 2014, vol. 169, no. 9, pp. 741–753. <https://doi.org/10.1080/10420150.2013.870175>
7. Nava-Ortiz C. A. B., Burillo G., Bucio E., Alvarez-Lorenzo C. Modification of polyethylene films by radiation grafting of glycidyl methacrylate and immobilization of β -cyclodextrin. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, vol. 78, pp. 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2008.07.005>
8. Jeong E., Bae T. S., Yun S. M., Woo S. W., Lee Y. S. Surface characteristics of low-density polyethylene films modified by oxyfluorination-assisted graft polymerization. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, vol. 373, pp. 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.008>
9. Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K. Benzophenone-initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration. *Polymer Science B. Chemistry*, 2012, vol. 54, no. 9–10, pp. 427–433. <https://doi.org/10.1134/s1560090412090060>
10. Li Z., Zhang W., Wang X., Mai Y., Zhang Y. Surface modification of ultra high molecular weight polyethylene fibers via the sequential photoinduced graft polymerization. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, pp. 7600–7608. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.03.134>

Поступила в редакцию: 22.08.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024; принята к публикации 26.09.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 22.08.2024; approved after reviewing 20.09.2024; accepted for publication 26.09.2024; published 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 402–414

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 402–414

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYVK

Научная статья

УДК 544.558

Влияние фактора времени на адгезионные и электроповерхностные свойства проводника и диэлектрика после плазмохимической активации поверхности



А. И. Аверина , Н. В. Каширин, Р. В. Сидоров, Т. С. Ходатаева

Марийский государственный университет, Россия, 424000, Республика Марий Эл, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Аверина Александра Ивановна, аспирант, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, irene75@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3412-9641>

Каширин Николай Владимирович, кандидат химических наук, доцент, заведующий базовой кафедрой конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, kachnic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3268-254X>

Сидоров Руслан Васильевич, ассистент базовой кафедры конструирования и производства керамических изделий микроэлектроники, научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, ruslan.sidorov.teh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7150-4423>

Ходатаева Татьяна Сергеевна, программист научно-исследовательской лаборатории разработки, проектирования и технической инспекции печатных плат, khodataeva_ts@marsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6284-2292>

Аннотация. Представлены результаты измерения показателя адгезии поверхности диэлектрика (нефольгированный стеклотекстолит) и проводника (фольгированный стеклотекстолит), полученные методом отрыва липкой ленты, а также потенциала поверхности в зависимости от времени хранения образцов в естественных условиях после активации их поверхности методом плазмохимического травления. Полученные зависимости являются сложными спадающими функциями времени. Скачок показателя адгезии активированной поверхности, по сравнению с неактивированной, непосредственно после её активации мы связали с приобретением поверхностью развитой морфологии, а скачок потенциала – с приобретением поверхностного заряда. На полученных зависимостях нами выделены начальный и конечный участки, которые мы аппроксимировали эмпирическими линейными уравнениями. По пересечению аппроксимирующих прямых определены условные времена перехода от начального быстро спадающего участка к конечному медленно спадающему участку. Оказалось, что эти времена совпадают для временных зависимостей показателя адгезии и потенциала для обоих исследуемых образцов. Показана корреляция между параметрами уравнений для показателя адгезии и потенциала поверхности. Дана попытка объяснения наблюдаемых зависимостей приобретением поверхностью электрического заряда и адсорбцией вещества из окружающей среды.

Ключевые слова: диэлектрик, проводник, плазмохимическое травление, показатель адгезии, потенциал поверхности, адсорбция

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) № 075-03-2023-068/4 от 04.10.2023 и при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям по программе «УМНИК» (грант № 17268ГУ/2022).

Для цитирования: Аверина А. И., Каширин Н. В., Сидоров Р. В., Ходатаева Т. С. Влияние фактора времени на адгезионные и электроповерхностные свойства проводника и диэлектрика после плазмохимической активации поверхности // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 402–414. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYVK

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Influence of time factor on adhesion and electro-surface properties of conductor and dielectric after plasma chemical activation of surface

A. I. Averina , N. V. Kashirin, R. V. Sidorov, T. S. Khodataeva

Mari State University, 1 Lenin Square, Yoshkar-Ola 424000, Republic of Mari El, Russia

© Аверина А. И., Каширин Н. В., Сидоров Р. В., Ходатаева Т. С., 2024



Alexandra I. Averina, irene75@inbox.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3412-9641>

Nikolay V. Kashirin, kachnic@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3268-254X>

Ruslan V. Sidorov, ruslan.sidorov.teh@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-7150-4423>

Tatiana S. Khodataeva, khodataeva_ts@marsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6284-2292>

Abstract. The paper presents the results of measuring the surface adhesion figures of a dielectric (non-foiled glass-cloth-base laminate) and a conductor (foiled glass-cloth-base laminate) obtained by the adhesive tape tear-off method, as well as the surface potential depending on the time of storage of samples in natural conditions after activation of their surface by plasma-chemical etching. The obtained dependences are complex declining functions of time. We have attributed the jump in the adhesion figures of the activated surface, compared to the unactivated surface, immediately after its activation to the acquisition of a developed morphology by the surface, and the jump in the potential to the acquisition of surface charge. On the obtained dependences we have selected the initial and final areas, which we have approximated by empirical linear equations. By the intersection of the approximating lines we have determined the conditional times of transition from the initial fast-declining section to the final slow-declining section. It has turned out that these times coincide for time dependences of the adhesion figures and potential for both studied samples. A correlation between the parameters of the equations for the adhesion figures and surface potential is shown. An attempt is made to explain the observed dependences by the acquisition of electric charge by the surface and adsorption of substance from the environment.

Keywords: dielectric, conductor, plasma chemical etching, adhesion figures, surface potential, adsorption

Acknowledgments. The research was carried out within the framework of the state task for the provision of public services (works) No. 075-03-2023-068/4 from 04.10.2023 and financial support of the Foundation for Assistance to Innovations under the program "UMNIK" (grant No. 17268GU/2022).

For citation: Averina A. I., Kashirin N. V., Sidorov R. V., Khodataeva T. S. Influence of time factor on adhesion and electro-surface properties of conductor and dielectric after plasma chemical activation of surface. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 402–414 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-402-414>, EDN: INJYBK

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Многие свойства поверхности, такие как технологические, механические, физико-химические, эксплуатационные и другие, определяются её предварительной обработкой. Например, в технологии печатных плат (ПП) процесс подготовки поверхности является неотъемлемой частью технологического процесса [1–3] и многократно используется на различных технологических этапах изготовления ПП. Только за один производственный цикл для формирования развитой морфологии и необходимых свойств поверхность ПП проходит через несколько этапов подготовки [4–10].

Среди основных методов подготовки поверхности к последующим операциям в различных технологических процессах являются: механическая, с использованием абразивов; химическая, при которой развитый микрорельеф создаётся химическими растворами [1, 3, 5, 8, 9]; ионно-плазменная, основанная воздействием на поверхность низкотемпературной газовой плазмы, и другие [11]. При производстве изделий электронной техники для решения многих производственных задач широкое распространение получили методы ионно-плазменной обработки (ИПО) [11]. Основой ИПО является использование низкотемпературной газовой плазмы низкого давления в качестве

источника частиц. Плазма представляет собой слабо ионизированный газ, состоящий из смеси стабильных и возбужденных атомов и молекул, продуктов диссоциации молекул – радикалов, электронов, положительно и отрицательно заряженных ионов [1, 11, 12].

Метод плазмохимического травления (ПХТ), как разновидность ИПО, широко используется в производстве ПП в операциях очистки отверстий, удаления побочных продуктов после лазерного сверления, подготовки поверхности перед последующими операциями и др. [1, 13]. В частности, ПХТ используется для активации поверхности ПП – плазмохимическая активация (ПХА). В работах [14, 15] нами было показано, что ПХА увеличивает поверхностную шероховатость и придаёт поверхности ПП особые свойства, обеспечивающие хорошее сцепление с последующим полимерным слоем, например, с защитной паяльной маской.

Главным показателем качества поверхности после её подготовки и активации считается её адгезионная способность [3, 9]. В этих работах для исследования адгезионных свойств поверхности ПП и определения показателя адгезии в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [16] использовался метод отрыва липкой ленты с постоянной скоростью, позволяющий определить усилие её отрыва от поверхности, которое принималось за показатель адгезии. Авторы приводят данные



по морфологии и адгезии после различных методов подготовки поверхности, но не рассматривают вопросы, связанные с изменением во времени поверхностных свойств, т.е. «старение». В частности, факт ухудшения адгезионных свойств поверхности печатной платы за достаточно короткое время под влиянием фактора хранения после ПХА её поверхности отмечают производители ПП.

Как отмечают авторы работы [17], до сих пор одной из нерешённых является проблема «старения» поверхности, обработанной в плазме. Механизмы быстрого «старения» тонкого слоя модифицированной поверхности сформулированы лишь на качественном уровне и во многих деталях остаются недостаточно изученными.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния фактора хранения на адгезионные и электроповерхностные свойства образцов фольгированного и нефольгированного стеклотекстолита и дана попытка анализа полученных результатов, позволяющая высказать предположения о процессах на активированных поверхностях исследуемых материалов после ПХТ.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования выступали образцы стеклотекстолита марки ML FR-4, толщиной 3 мм, облицованного с двух сторон медной электролитической фольгой толщиной 0,035 мм. Для получения нефольгированного диэлектрического основания заготовка фольгированного стеклотекстолита проходила операцию травления на установке конвейерного типа, с модулями щелочного травления, аммиачной промывки, промывки водой, сушки [18, 19]. В состав травильного щелочного раствора входили компоненты: аммоний хлористый, аммоний углекислый, медь хлорная, аммиак водный. Скорость движения конвейера составляла 0,63 м/мин. Общее время прохождения заготовки через установку щелочного травления составляло 5 мин. На исходных заготовках размером 355×460 мм фольгированного и полученного нефольгированного стеклотекстолита на сверлильно-фрезерном станке с ЧПУ были вырезаны образцы для исследований размером 70×70 мм так, что оставленные перемычки удерживали образцы на исходном листе заготовки (рис. 1).



Рис. 1. Заготовка с образцами перед её помещением в рабочую камеру установки «Tepla 3027-E»

Fig. 1. Workpiece with samples before placing it in the working chamber of the machine «Tepla 3027-E»

Заготовки с образцами подвергалась операции ПХА поверхности в установке ПХТ «Tepla 3027-E» [13]. Процесс ПХА проводился отдельно для каждой заготовки с образцами, которая помещалась в рабочую камеру установки (см. рис. 1). ПХА проводилась в режиме низкотемпературной плазмы. После помещения заготовки с образцами в камеру установки в неё подавался газ N_2 для прогрева и достижения заданной температуры. После удаления из камеры N_2 в неё подавались рабочие газы O_2 , CF_4 и начинался процесс ПХА поверхности, при этом были установлены параметры рабочего процесса, приведенные в табл. 1. После ПХА заготовку продували азотом для удаления зол с поверхности и промывали проточной водой на установке промывки.

Хранение заготовок с образцами осуществлялось в вертикальном положении на специальной подставке в помещении при постоянном температурном режиме. Перед исследованием из заготовки выламывались образцы.

Исследования включали в себя последовательные измерения потенциала поверхности ϕ и показателя адгезии поверхности F на каждом образце.



Таблица 1 / Table 1

Режим обработки низкотемпературной плазмой
Low temperature plasma treatment mode

Параметр / Parameter	Значение / Significance
Мощность поля при подаче на электроды / Field power when applied to the electrodes	1,49 кВт / 1,49 kW
Напряжение на электродах / Electrode voltage	435 В / 435 V
Ток на электродах / Current on the electrodes	3,56 А / 3,56 A
Соотношение газов O ₂ /CF ₄ / Gas ratio O ₂ /CF ₄	80%/20% / 80%/20%
Давление / Pressure	0,3 мбар / 0,3 mbar
Температура / Temperature	56 / 56
Время обработки / Treatment time	35 мин / 35 min

Потенциал поверхности ϕ измерялся с помощью измерителя параметров электростатического поля ИПЭП-1 [20], согласно руководству по эксплуатации этого прибора [21]. Измерения производились на каждой стороне в пяти точках по всей его площади. За результат принимались средние значения измеряемого параметра. Во избежание соприкосновения поверхностей образца и стола, образец устанавливался на диэлектрические подставки, расположенные по его углам. Площадь соприкосновения подставки с образцом составляла 4 мм² (рис. 2).



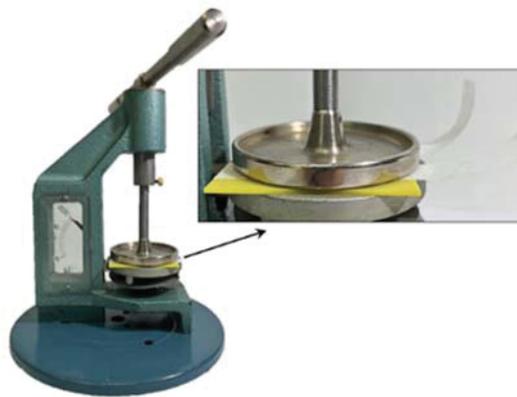
Рис. 2. Процесс измерения потенциала поверхности ϕ
 Fig. 2. Surface potential measurement process ϕ

Для измерения показателя адгезии поверхности образцов использовался метод отрыва липкой ленты, предварительно наклеенной на образец. Отрыв производился с постоянной скоростью [3] в соответствии с ГОСТ 32299-2013 [16]. В качестве липкой ленты использовалась полиимидная клейкая лента «RageX», шириной 15 мм. Для реализации этого метода нами был сконструирован адгезиметр (рис. 3, а), обеспечивающий отрыв ленты от поверхности образца под углом 90°, и разработана методика определения показателя адгезии [22].

Перед началом эксперимента липкая лента накладывалась на поверхность образца таким образом, чтобы между лентой и поверхностью не было воздушных пузырьков, и прижималась к ней с помощью ручного пресса (см. рис. 3, б). Во всех экспериментах величина силы прижатия $F_{пр}$ и времени выдержки $t_{выд}$ под действием силы $F_{пр}$ были постоянными и составляли величины $F_{пр} = 2000$ Н, $t_{выд} = 30$ с. Подготовленный образец устанавливался на подвижный столик адгезиметра и закреплялся на нем. Свободный конец липкой ленты при помощи зажима фиксировался к штанге неподвижного тензометрического датчика силы. В процессе движения столика с постоянной скоростью снимались показания с датчика силы F через одинаковые промежутки времени $\tau = 0,3$ с. В результате получали зависимость $F = f(t)$ (см. рис. 3). За показатель адгезии исследуемой поверхности мы принимали усредненное значение усилия отрыва липкой ленты F_a , соответствующее выходу зависимости $F = f(t)$ на плато (рис. 4).



а/а



б/б

Рис. 3. Процесс измерения показателя адгезии с помощью адгезиметра (а); ручной пресс для прижима ленты к поверхности образца (б)

Fig. 3. Process of adhesion figures measurement using an adhesimeter (a); hand press to press the tape to the sample surface (b)

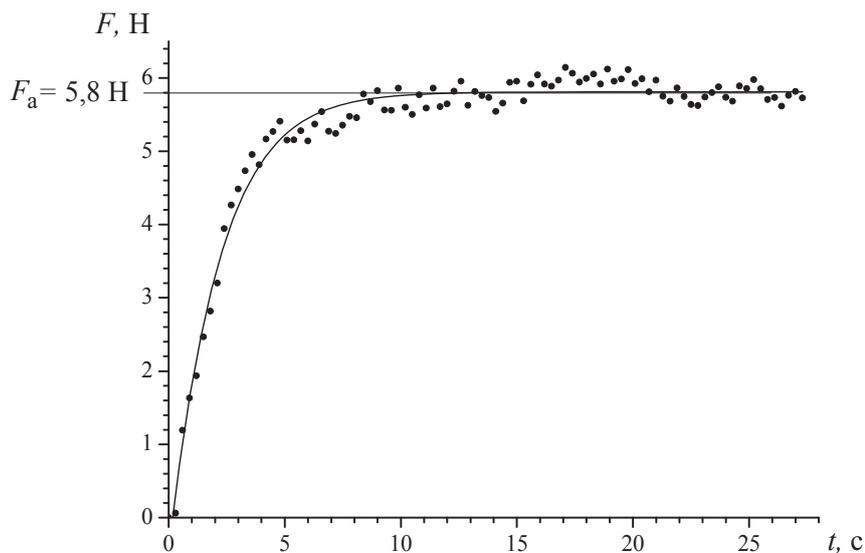


Рис. 4. Зависимость показаний датчика силы F от времени движения столика t .

$F_a = 5,8$ Н – показатель адгезии поверхности

Fig. 4. Dependence of force sensor readings F on the time of table movement t .

$F_a = 5,8$ Н – surface adhesion figures

Результаты и их обсуждение

Эксперимент сводился к измерению показателя адгезии F_a поверхности в зависимости от времени t нахождения образца в естественных атмосферных условиях лаборатории (времени хранения). Для каждого измерения использовался индивидуальный образец, выломанный из заготовки. Полученные нами результаты для

нефольгированного и фольгированного образцов представлены на рис. 5 и 6 соответственно, в виде зависимостей $F_a = f(t)$. Кривые 1 соответствуют зависимостям $F_a = f(t)$ для образцов после ПХА поверхности, кривые 2 соответствуют зависимостям $F_a = f(t)$ для образцов, не подвергавшихся ПХА поверхности. Как и следовало ожидать, значения F_a для нефольгированного и фольгированного образцов различны. Также

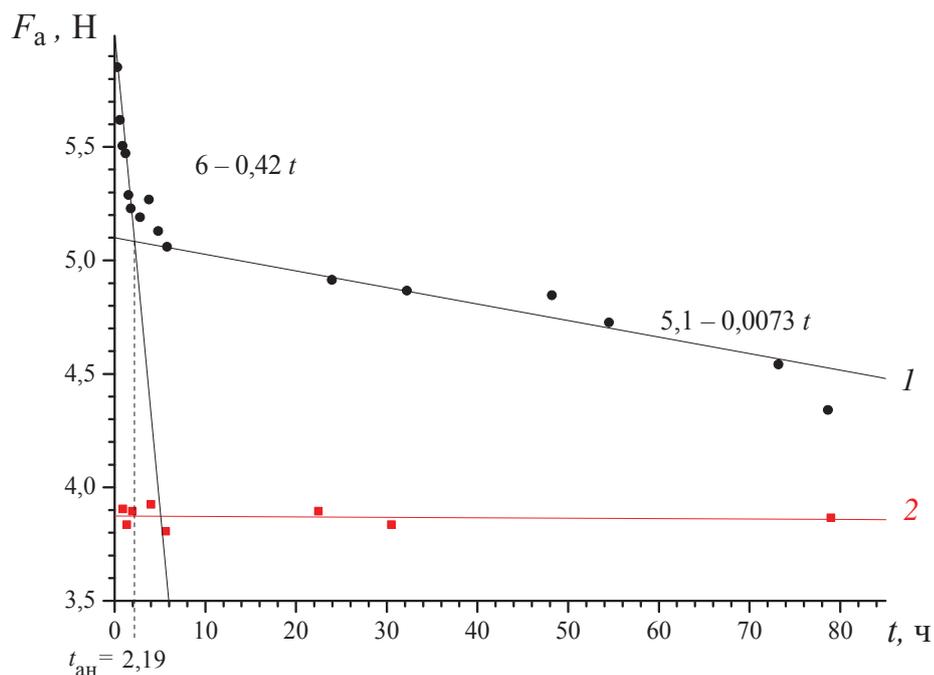


Рис. 5. Значения показателя адгезии нефольгированных образцов от времени хранения: 1 – для образцов после плазмохимической активации поверхности; 2 – для образцов без плазмохимической активации поверхности (цвет онлайн)

Fig. 5. Values of adhesion figures of non-foiled samples from storage time: 1 – for samples after plasma-chemical surface activation; 2 – for samples without plasma-chemical surface activation (color online)

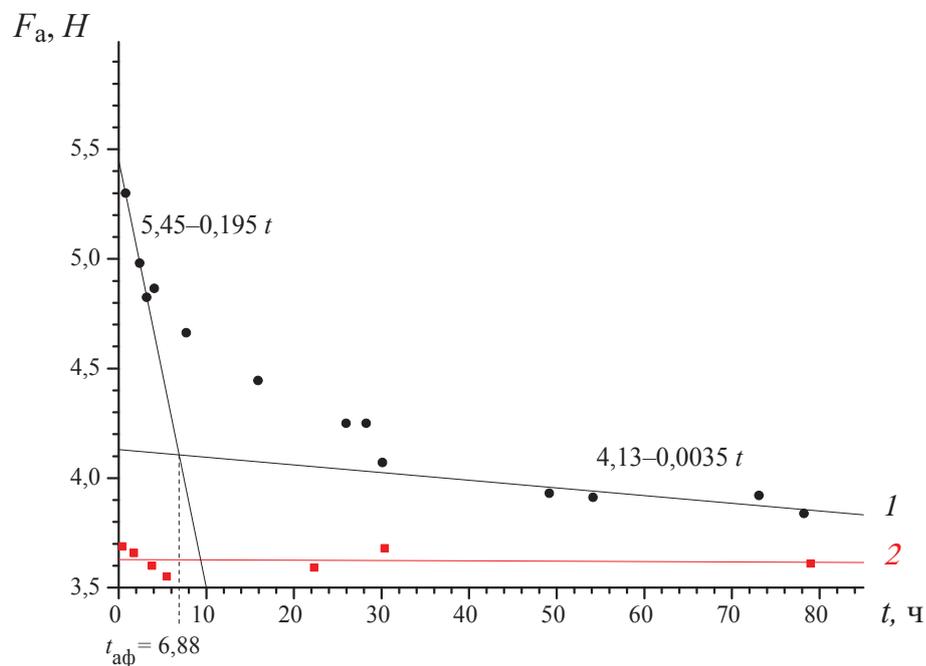


Рис. 6. Значения показателя адгезии фольгированных образцов от времени хранения: 1 – для образцов после плазмохимической активации поверхности; 2 – для образцов без плазмохимической активации поверхности (цвет онлайн)

Fig. 6. Values of adhesion figures of foiled samples from storage time: 1 – for samples after plasma-chemical surface activation; 2 – for samples without plasma-chemical surface activation (color online)



различны значения F_a для образцов с активированной и неактивированной поверхностями.

Обращает на себя внимание скачок показателя адгезии активированной поверхности, по сравнению с неактивированной, непосредственно после её активации. Скачок может быть объяснен тем, что поверхность после активации приобретает развитую морфологию,

что увеличивает её адгезионную способность. Это подтверждается полученными нами изображениями поверхностей после её активации с использованием атомно-силового микроскопа (АСМ). Для примера на рис. 7 представлено АСМ-изображение поверхности нефольгированного образца после ПХА, на котором отчетливо виден шероховатый микрорельеф.

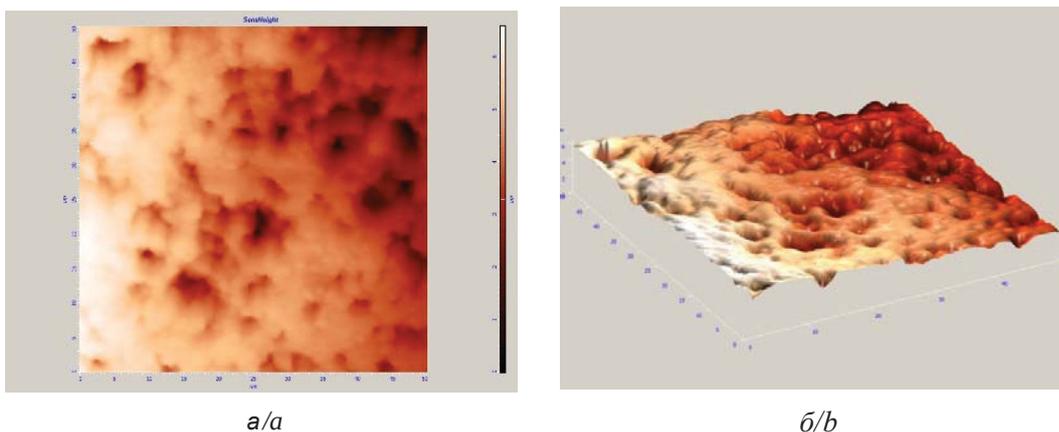


Рис. 7. Морфология поверхности нефольгированного образца непосредственно после её плазмохимической активации. Размер участка сканирования 50×50 мкм: а – яркостное 2D изображение поверхности; б – 3D визуализация рельефа поверхности

Fig. 7. Surface morphology of the non-foiled sample immediately after its plasma-chemical activation. The size of the scanning area is 50×50 μm : a – bright 2D image of the surface; b – 3D visualization of the surface relief

Полученные нами зависимости $F_a = f(t)$ позволяют проследить динамику изменения показателя адгезии после проведения ПХА и выявить характерные особенности этих зависимостей. С увеличением времени хранения образцов, не подвергшихся ПХА, F_a практически не изменяется, в то время как для образцов после ПХА F_a уменьшается, и зависимость $F_a = f(t)$ изменяется сложным образом.

На полученных зависимостях для образцов после ПХА можно выделить два основных участка с плавным переходом между ними. Первый участок – начальный участок зависимости $F_a = f(t)$, который характеризуется быстрым спадом значений F_a . Второй участок – конечный участок зависимости $F_a = f(t)$, на котором спад значений F_a становится более медленным. Для определения скорости изменения параметра F_a нами была проведена аппроксимация обоих участков эмпирическими линейными функциями вида $F_a = F_{a0} - v_a t$, где коэффициент v_a отражает наклон зависимости $F_a = f(t)$ и характеризует скорость изменения показателя адгезии F_a от времени t . Эмпири-

ческие коэффициенты F_{a0} и v_a были определены путём подбора. На рис. 5, 6 представлена аппроксимация экспериментальных точек на первом и втором участках зависимости $F_a = f(t)$ в виде сплошных линий, описываемых соответствующими уравнениями:

для нефольгированного образца (см. рис. 5):

$$\text{участок 1} \quad F_a(t) = 6 - 0,42t,$$

$$\text{участок 2} \quad F_a(t) = 5,1 - 0,0073t;$$

для фольгированного образца (см. рис. 6)

$$\text{участок 1} \quad F_a(t) = 5,45 - 0,195t,$$

$$\text{участок 2} \quad F_a(t) = 4,13 - 0,0035t.$$

Параметры v_a как начальных, так и конечных участков зависимостей $F_a = f(t)$ для нефольгированного и фольгированного образцов отличается приблизительно в 2 раза:

$$v_{a\ n1} / v_{a\ \phi1} = 0,42/0,195 = 2,15,$$

$$v_{a\ n2} / v_{a\ \phi2} = 0,0073/0,0035 = 2,09,$$

где индексы n и ϕ относятся к нефольгированному и фольгированному образцам соответственно; индексы 1 и 2 относятся к начальному и конечному участкам зависимостей $F_a = f(t)$



соответственно. Полученный результат означает, что изменение адгезионных свойств как начального, так и конечного участков нефольгированной поверхности с течением времени происходит в 2 раза быстрее, чем у фольгированной поверхности.

Пересечение аппроксимирующих кривых первого и второго участков дает условное время перехода t_a от начального быстро спадающего участка зависимости $F_a = f(t)$ к конечному медленно спадающему участку. Эти времена составляют:

для нефольгированного образца (см. рис. 5)

$$t_{aH} = 2,19 \text{ ч};$$

для фольгированного образца (см. рис. 6)

$$t_{a\phi} = 6,88 \text{ ч}.$$

Само по себе изменение с течением времени адгезионных свойств поверхности после ПХА может быть обусловлено воздействием различных факторов и явлений на активированной поверхности с развитой морфологией, например процессов адсорбции [23]. С другой стороны, процесс ПХА сопровождается воздействием на поверхность плазмы, представляющей собой поток ионов, которые бомбардируют поверхность образца, придавая ей определенную морфологию. Вместе с тем под воздействием ионов плазмы молекулы поверхности диссоциируют с образованием ионов, что вызывает появление поверхностного заряда [24]. Поэтому

исследование электроповерхностных явлений на образцах после ПХА вызывают отдельный интерес. В связи с этим нами было проведено, одновременно с измерением показателя адгезии, измерение потенциала ϕ поверхности тех же самых образцов от времени t их хранения. Результаты представлены на рис. 8, 9 в виде зависимостей $\phi = f(t)$.

Как и зависимости $F_a = f(t)$ (см. рис. 5, 6), зависимости $\phi = f(t)$ (см. рис. 8, 9) являются сложными спадающими функциями, на которых также можно выделить два участка, характеризующихся быстрым и медленным изменением ϕ с течением времени хранения. Анализ полученных зависимостей проводили по той же методике, что и для показателя адгезии. Аппроксимацию участков также проводили эмпирическими линейными функциями вида $\phi = \phi_0 - v_\phi t$. Коэффициент v_ϕ характеризует скорость изменения ϕ от времени t . На рис. 8, 9 представлена аппроксимация экспериментальных точек зависимости $\phi = f(t)$ в виде сплошных линий, описываемых соответствующими уравнениями:

для нефольгированного образца (см. рис. 8):

участок 1 $\phi(t) = 0,47 - 0,15 t$,

участок 2 $\phi(t) = 0,125 - 0,0003 t$;

для фольгированного образца (см. рис. 9)

участок 1 $\phi(t) = 0,49 - 0,053 t$,

участок 2 $\phi(t) = 0,122 - 0,00025 t$.

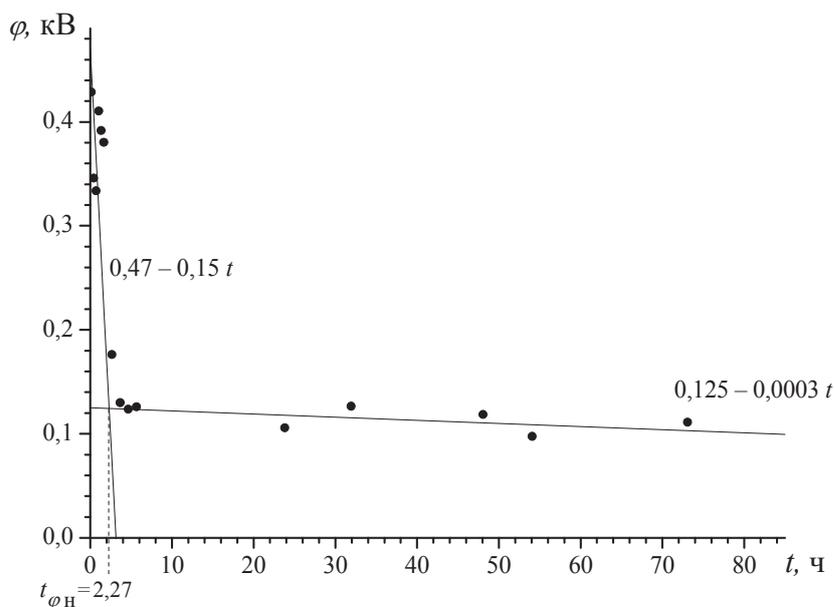


Рис. 8. Значения потенциала поверхности ϕ нефольгированных образцов от времени хранения

Fig. 8. Values of surface potential ϕ of non-foiled samples from storage time

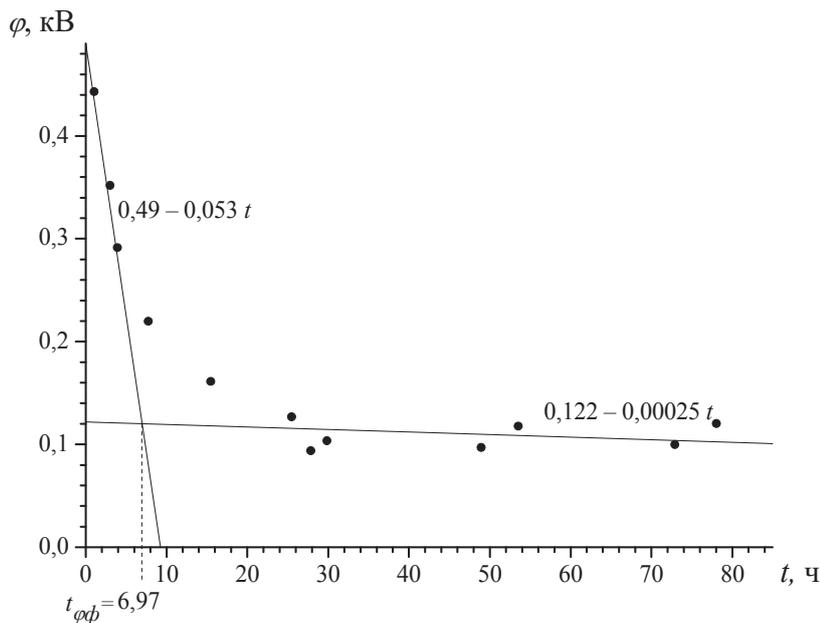


Рис. 9. Значения потенциала поверхности ϕ фольгированных образцов от времени хранения

Fig. 9. Values of surface potential ϕ of foiled samples from storage time

Отношение параметров v_ϕ начальных и конечных участков зависимостей $\phi = f(t)$ для нефольгированного и фольгированного образцов:

$$v_{\phi n1} / v_{\phi \phi 1} = 0,15 / 0,053 = 2,83,$$

$$v_{\phi n2} / v_{\phi \phi 2} = 0,0003 / 0,00025 = 1,2.$$

Пересечение аппроксимирующих кривых первого и второго участков дает условное время перехода t_ϕ от начального быстроспадающего участка зависимости $\phi = f(t)$ к конечному медленно спадающему участку. Эти времена составляют:

для нефольгированного образца (см. рис. 8)

$$t_{\phi n} = 2,27 \text{ ч},$$

для фольгированного образца (см. рис. 9)

$$t_{\phi \phi} = 6,97 \text{ ч}.$$

Результаты, полученные нами в ходе анализа экспериментальных данных по изменениям показателя адгезии F_a и потенциала поверхности ϕ , показывают отличие в ходе зависимостей $F_a = f(t)$ и $\phi = f(t)$ для нефольгированного и фольгированного образцов после ПХА. Поверхность нефольгированного образца представляет собой композиционный диэлектрик, состоящий из стеклоткани, пропитанной связующим на основе эпоксидной смолы. Поверхность фольгированного образца представляет собой медную фольгу толщиной 35 мкм, которой облицовано диэлектрическое основание. Анализ АСМ-

изображений поверхности образцов показывает, что после ПХА глубина впадин микрорельефа не превышает 6 мкм, что не выходит за пределы медного слоя. Поэтому отличие в полученных зависимостях естественным образом объясняется различием в материале поверхностей образцов. Поверхность нефольгированного образца представляет собой диэлектрик, а фольгированного образца – проводник.

Практическая неизменность показателя адгезии с течением времени хранения образцов, не подвергшихся ПХА, показывает, что на их поверхностях не происходят процессы, приводящие к изменению адгезионных свойств. После процедуры ПХА наблюдается скачок показателя адгезии, который, как было отмечено выше, связан с приобретением поверхностями развитой морфологии. Однако дальнейший ход полученных зависимостей свидетельствует о том, что на активированных поверхностях происходят специфические процессы, приводящие к уменьшению измеряемых параметров как F_a , так и ϕ с течением времени.

По нашему мнению, одним из наиболее вероятных процессов может являться адсорбция на активированные поверхности молекул воды из воздуха, содержащего водяные пары, вследствие наличия на них большого количества участков повышенной адсорбции – активных центров. Адсорбированные на поверхности



молекулы уменьшают взаимодействие между соприкасающимися поверхностями, что, в свою очередь, приводит к уменьшению измеряемого показателя адгезии F_a . Увеличение количества адсорбированных молекул на поверхности объясняет уменьшение F_a с течением времени на начальном участке зависимостей $F_a = f(t)$ со скоростью для нефольгированных – 0,42 Н/ч, и для фольгированных – 0,195 Н/ч поверхностей. Как видим, на диэлектрическом материале скорость уменьшения F_a в два раза выше, чем на том же основании, фольгированном медной фольгой. Поскольку условия ПХА поверхностей обоих исследуемых материалов были идентичны, то более высокая скорость уменьшения F_a у диэлектрика может быть объяснена его большей адсорбционной способностью, то есть различия в скоростях легко объясняется различием в материалах.

При увеличении времени хранения образцов скорость изменения F_a уменьшается как на фольгированной, так и на нефольгированной поверхностях. С позиции теории полимолекулярной адсорбции БЭТ [25] это может быть связано с уменьшением количества свободных активных центров и образованием с течением времени на поверхности мономолекулярного адсорбционного слоя. В этом случае следует ожидать выход зависимостей $F_a = f(t)$ на плато при большем времени хранения. Однако полученные нами зависимости $F_a = f(t)$ показывают лишь уменьшение скорости изменения показателя адгезии при больших временах хранения образцов и выход зависимостей $F_a = f(t)$ на линейные функции второго участка. При этом изменение скорости уменьшения F_a составляют:

$$v_{a\ n1} / v_{a\ n2} = 0,42/0,0073 = 58,$$

$$v_{a\ \phi1} / v_{a\ \phi2} = 0,195/0,0035 = 56.$$

То есть, для нефольгированной и фольгированной поверхности эти скорости изменяются практически в одинаковое количество раз. С одной стороны, полученный результат говорит в пользу предположения влияния адсорбции влаги из окружающей среды на значение измеряемого показателя адгезии F_a . Но, с другой стороны, с течением времени изменяется не только показатель адгезии F_a , но и потенциал поверхности φ . Следовательно, изменение с течением времени поверхностных свойств образцов после ПХА их поверхностей не может быть объяснено только лишь адсорбционными процессами.

Если до ПХА потенциал поверхности нефольгированного и фольгированного образцов практически был равен нулю, то после ПХА наблюдается приобретение поверхностями приблизительно одинакового потенциала: $\varphi_n = 0,47$ кВ, $\varphi_\phi = 0,49$. Это означает, что процесс ПХА приводит к возникновению поверхностного заряда, который, как показывают наши эксперименты, с течением времени уменьшается, как и измеряемый показатель адгезии. Обращает на себя внимание корреляция в ходе зависимостей $\varphi = f(t)$ и $F_a = f(t)$ как для нефольгированного, так и для фольгированного образцов. При этом скорости изменения потенциала v_φ как на первом, так и на втором участках зависимостей $\varphi = f(t)$ отличаются от скорости изменения показателя адгезии v_a :

для нефольгированного образца

$$v_{a\ n1} / v_{\varphi\ n1} = 0,42/0,15 = 29,$$

$$v_{a\ n2} / v_{\varphi\ n2} = 0,0073/0,0003 = 24;$$

для фольгированного образца

$$v_{a\ \phi1} / v_{\varphi\ \phi1} = 0,195/0,053 = 3,7,$$

$$v_{a\ \phi2} / v_{\varphi\ \phi2} = 0,0035/0,00025 = 14.$$

При этом изменение скорости уменьшения φ при переходе от первого ко второму участкам зависимости $\varphi = f(t)$ составляют:

$$v_{\varphi\ n1} / v_{\varphi\ n2} = 0,15/0,0003 = 500,$$

$$v_{\varphi\ \phi1} / v_{\varphi\ \phi2} = 0,053/0,00025 = 212.$$

Как видим, для нефольгированного образца v_a и v_φ как на первом, так и на втором участках отличаются приблизительно в одинаковое количество раз, что нельзя сказать для фольгированного образца, где это отличие существенно. Более того, отношение v_φ начального участка к конечному для нефольгированного и фольгированного образцов отличаются более чем в два раза и на порядок величины больше чем то же отношение для v_a . Следовательно, при кажущейся одинаковости изменения поверхностных свойств материалов после ПХА их поверхности, диэлектрик и проводник ведут себя по-разному. Это может быть связано с различием механизма приобретения поверхностного заряда у этих материалов.

Логично полагать, что поверхностный заряд проводника обусловлен накоплением (или потерей) поверхностью электрических зарядов, под воздействием ионов плазмы. Приобретенный поверхностный заряд диэлектрика может быть следствием его дипольной поляризации.



Под действием теплового движения дипольная поляризация достаточно быстро уменьшается по сравнению с зарядом поверхности проводника. Этим может быть объяснена и большая скорость изменения как потенциала поверхности, так и измеряемого параметра адгезии на начальных и конечных участках кривых зависимостей $\varphi = f(t)$ и $F_a = f(t)$ у диэлектрика по сравнению с проводником.

Вместе с тем, как видим из полученных зависимостей $\varphi = f(t)$, заряд поверхности, приобретённый в процессе её ПХА, сохраняется длительное время с очень малой скоростью уменьшения. Показатель адгезии F_a стремится к значению, свойственному для неактивированных поверхностей значительно быстрее. На наш взгляд, это может быть следствием наличия на поверхности адсорбционного слоя, препятствующего стоку заряда у проводника, и приобретенной ориентацией молекул воды в адсорбционном слое диэлектрика.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что приобретенные в процессе ПХА свойства поверхности изменяются с течением времени. Эти изменения, по нашему мнению, обусловлены как приобретением поверхностью электрического заряда, так и адсорбцией вещества из окружающей среды. Данные поверхностные явления протекают одновременно в неразрывной связи друг с другом. Об этом свидетельствует одинаковость условных времен перехода t_a и t_φ от начального быстро спадающего участка к конечному медленно спадающему участку зависимостей $F_a = f(t)$ и $\varphi = f(t)$ как для диэлектрической, так и для проводящей поверхностей.

Заключение

Таким образом, использование простых методик измерения показателя адгезии и потенциала поверхности, а также предложенной методики анализа полученных результатов позволяет высказать вполне обоснованные предположения об особенностях протекания процессов на поверхности материала после её плазмохимической активации. Предложенные методики анализа позволяют определить скорости изменения исследуемых параметров на разных временных участках полученных зависимостей и условные времена перехода от одного участка к другому. Результаты могут быть полезны при анализе состояния поверх-

ности после её активации, а также технологам реальных производств для определения допустимого времени выдержки материала после активации его поверхности перед последующей технологической операцией. В частности, в технологии ПП после операции ПХА перед нанесением слоя защитной паяльной маски на поверхность ПП.

Список литературы

1. Терешкин В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 40–43.
2. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4. С. 18–21.
3. Терешкин В., Григорьева Л., Мусихин Ю., Осокина П. Влияние подготовки поверхности на адгезию защитной паяльной маски // Технологии в электронной промышленности. 2018. № 7. С. 48–52.
4. Терешкин В., Григорьева Л. Повышение адгезии слоев многослойных печатных плат путем модификации поверхности с органометаллическим покрытием // Технологии в электронной промышленности. 2011. № 3. С. 36–39.
5. Лейтес И. Адгезионная подготовка поверхности в технологии печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2015. № 1. С. 26–29.
6. Бардина О. И., Коротких И. С., Григорян Н. С., Аснис Н. А., Абрашов А. А. Формирование адгезионного слоя на поверхности медной электролитической фольги // Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы VI Всероссийской конференции (г. Кемерово, 29–30 ноября 2022 г.) / отв. ред. К. С. Костилов. Кемерово : Кузбас. гос. техн. ун-т им. Т. Ф. Горбачева, 2022. С. 104.1–104.3.
7. Бардина О. И., Коротких И. С., Григорян Н. С., Аснис Н. А., Абрашов А. А. Раствор для формирования адгезионного шероховатого слоя на поверхности токопроводящего рисунка перед прессованием внутренних слоев многослойных печатных плат // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36, № 13. С. 37–39.
8. Смертина Т. Подготовка поверхности меди. Механическая или химическая? // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 3. С. 26–31.
9. Григорьева А., Мусихин Ю., Осокина П. Подготовка поверхности прецизионных печатных плат перед нанесением сухого пленочного фоторезиста // Технологии в электронной промышленности. 2021. № 2. С. 20–23.
10. Белов А., Сахаров В., Пирогов Г., Аскарлов З. Использование реактивного ионно-плазменного травления при изготовлении гибких плат // Технологии в электронной промышленности. 2018. № 7. С. 37–39.



11. Ивановский Г. Ф., Петров В. И. Ионно-плазменная обработка материалов. М. : Радио и связь, 1986. 232 с.
12. Герасименко М. Ю., Зайцева Т. Н., Евстигнев И. С. Низкотемпературная плазма – перспективный метод реабилитации // Физическая и реабилитационная медицина, медицинская реабилитация. 2019. Т. 1, № 3. С. 79–89. <https://doi.org/10.36425/2658-6843-2019-3-79-89>
13. Плазменно-химическое микротравление. Альтернатива перманганатке или спасение для фторопластов. URL: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-ftoroplastov/> (дата обращения: 20.12.2023).
14. Аверина А. И. Возможность применения методов микроскопии для исследования поверхности печатной платы // Молодой исследователь: от идеи к проекту: материалы VII студенческой научно-практической конференции (г. Йошкар-Ола, 24–28 апреля 2023 г.) / отв. ред. Д. А. Михеева. Йошкар-Ола : Марийский государственный университет, 2023. С. 3–5.
15. Аверина А. И. Исследование поверхности печатной платы методом атомно-силовой микроскопии // Студенческая наука и XXI век. 2023. Т. 20, № 1 (23), ч. 1. С. 8–11.
16. ГОСТ 32299-2013. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. М. : Стандартинформ, 2014. 15 с.
17. Акишев Ю. С., Гильман А. Б., Грушин М. Е., Драчев А. И., Каральник В. Б., Петряков А. В., Трушкин Н. И. Изменение во времени поверхностных свойств полимеров, модифицированных в плазме // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2012. Т. 55, № 4. С. 42–51.
18. Терешкин В. А., Фантгоф Ж. Н., Григорьева Л. Н. Травление печатных плат и регенерация травильных растворов // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 3. С. 26–29.
19. Григорьева А., Колесниченко Д., Гукасов Д. «Элтрамед»: высокопроизводительная система для автоматической регенерации аммиачно-хлоридного травильного раствора // Технологии в электронной промышленности. 2021. № 5. С. 26–29.
20. Описание типа средства измерений для государственного реестра средств измерений. URL: <http://media.belgim.by/grsi/12999.pdf> (дата обращения: 22.01.2024).
21. Измеритель параметров электростатического поля ИПЭП-1 Руководство по эксплуатации УШЯИ.411153.002 РЭ. URL: <https://flowmetrika.narod.ru/elektrotehnicheskoe/577-583-578-625.htm> (дата обращения: 22.02.2024).
22. Аверина А. И., Гурьянов А. Е. Исследование адгезионных свойств поверхности печатной платы // Студенческая наука и XXI век. 2023. Т. 20, № 1 (23), ч. 1. С. 4–8.
23. Алдашева Н. Т. Определение адсорбционной активности удельной поверхности искусственного графита по индикатору метиленовому голубому // Бюллетень науки и практики. 2020. Т. 6, № 4. С. 252–256. <https://doi.org/10.33619/2414-2948/53/29>
24. Казанский Н. Л., Колпаков В. А., Кричевский С. В. Моделирование процесса очистки поверхности диэлектрических подложек в плазме газового разряда высоковольтного типа // Компьютерная оптика. 2005. № 28. С. 80–86.
25. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. М. : ИЛ, 1948. 849 с.

References

1. Tereshkin V., Grigorieva L., Fanthof J. Preparation of surface and holes in the production of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2006, no. 1, pp. 40–43 (in Russian).
2. Kapitsa M. Surface preparation in the production of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2005, no. 4, pp. 18–21 (in Russian).
3. Tereshkin V., Grigorieva L., Musikhin Y., Osokina P. Influence of surface preparation on the adhesion of protective solder mask. *Technologies in the Electronic Industry*, 2018, no. 7, pp. 48–52 (in Russian).
4. Tereshkin V., Grigorieva L. Adhesion increase of the multilayer printed circuit boards layers by the surface modification with the organometallic coating. *Technologies in the Electronic Industry*, 2011, no. 3, pp. 36–39 (in Russian).
5. Leytes I. Adhesion surface preparation in the technology of printed circuit boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2015, no. 1, pp. 26–29 (in Russian).
6. Bardina O. I., Korotkikh I. S., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A. Formation of an adhesion layer on the surface of copper electrolytic foil. In: Kostikov K. S., ed. *Chemistry and Chemical Technology: Achievements and Prospects: Materials of the VI All-Russian Conference* (Kemerovo, November 29–30, 2022). Kemerovo, Kuzbass T. F. Gorbachev State Technical University Publ., 2022, pp. 104.1–104.3 (in Russian).
7. Bardina O. I., Korotkikh I. S., Grigoryan N. S., Asnis N. A., Abrashov A. A. Solution for the formation of an adhesive rough layer on the surface of the conductive pattern before pressing the inner layers of multilayer printed circuit boards. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2022, vol. XXXVI, no. 13, pp. 37–39 (in Russian).
8. Smertina T. Copper surface preparation. Mechanical or chemical? *Technologies in the Electronic Industry*, 2005, no. 3, pp. 26–31 (in Russian).
9. Grigorieva A., Musikhin Y., Osokina P. Surface preparation of precision printed circuit boards before applying dry film photoresist. *Technologies in the Electronic Industry*, 2021, no. 2, pp. 20–23 (in Russian).
10. Belov A., Sakharov V., Pirogov G., Askarov Z. Use of reactive ion-plasma etching in the manufacture of flexible boards. *Technologies in the Electronic Industry*, 2018, no. 7, pp. 37–39 (in Russian).



11. Ivanovsky G. F., Petrov V. I. *Ionno-plazmennaya obrabotka materialov* [Ion-plasma processing of materials]. Moscow, Radio i svyaz', 1986. 232 p. (in Russian).
12. Gerasimenko M. Y., Zaitseva T. N., Evstigneeva I. S. Low-temperature plasma – a promising method of rehabilitation. *Physical and Rehabilitation Medicine, Medical Rehabilitation*, 2019, vol. 1, no. 3, pp. 79–89 (in Russian). <https://doi.org/10.36425/2658-6843-2019-3-79-89>
13. *Plasma-chemical microetching. Alternative to permanganate or salvation for fluoroplastics*. Available at: <https://tehnoteh.ru/kompaniya/articles/plazmenno-khimicheskoe-mikrotravlenie-alternativa-permanganatke-ili-spasenie-dlya-ftoroplastov/> (accessed December 20, 2023) (in Russian).
14. Averina A. I. Possibility of application of microscopy methods to study the surface of the printed circuit board. In: Mikheeva D. A., ed. *Young Researcher: From Idea to Project: Materials of VII Student Scientific-Practical Conference*. Yoshkar-Ola, April 24–28, 2023. Yoshkar-Ola, Mari State University Publ., 2023, pp. 3–5 (in Russian).
15. Averina A. I. Investigation of the printed circuit board surface by atomic force microscopy. *Student Science and XXI Century*, 2023, vol. 20, no. 1 (23), part 1, pp. 8–11 (in Russian).
16. *GOST 32299-2013. Paint and varnish materials. Determination of adhesion by tear-off method*. Moscow, Standardinform, 2014. 15 p. (in Russian).
17. Akishev Yu. S., Gilman A. B., Grushin M. E., Drachev A. I., Karalnik V. B., Petryakov A. V., Trushkin N. I. Variation in time of surface properties of polymers modified in plasma. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Series: Chemistry and Chemical Technology*, 2012, vol. 55, no. 4, pp. 42–51 (in Russian).
18. Tereshkin V. A., Fanthof J. N., Grigorieva L. N. Etching of the printed-circuit boards and regeneration of the etching solutions. *Technologies in the Electronic Industry*, 2007, no. 3, pp. 26–29 (in Russian).
19. Grigorieva A., Kolesnichenko D., Gukasov D. “El-tramed”: A high-performance system for automatic regeneration of ammonia-chloride etching solution. *Technologies in the Electronic Industry*, 2021, no. 5, pp. 26–29 (in Russian).
20. *Description of measuring instrument type for the state register of measuring instruments*. Available at: <http://media.belgim.by/grsi/12999.pdf> (accessed January 22, 2024) (in Russian).
21. *Meter of electrostatic field parameters IPEP-1 Operation Manual USHYAI.411153.002 RE*. Available at: <https://flowmetrika.narod.ru/elektrotehnicheskoe/577-583-578-625.htm> (accessed January 22, 2024) (in Russian).
22. Averina A. I., Guryanov A. E. Investigation of adhesion properties of the printed circuit board surface. *Student Science and XXI Century*, 2023, vol. 20, no. 1 (23), part 1, pp. 4–8 (in Russian).
23. Aldasheva N. T. Determination of adsorption activity of specific surface of artificial graphite by the indicator methylene blue. *Bulletin of Science and Practice*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 252–256 (in Russian). <https://doi.org/10.33619/2414-2948/53/29>
24. Kazanskiy N. L., Kolpakov V. A., Krichevskiy S. V. Modeling of the dielectric substrate surface cleaning process in the high-voltage gas discharge plasma. *Computer Optics*, 2005, no. 28, pp. 80–86 (in Russian).
25. Brunauer S. *Adsorbtsiya gazov i parov* [Adsorption of gases and vapors]. Moscow, Ill, 1948. 849 p. (in Russian).

Поступила в редакцию: 19.02.2024; одобрена после рецензирования 20.05.2024;

принята к публикации 28.05.2024; опубликована 25.12.2024

The article was submitted 19.02.2024; approved after reviewing 20.05.2024;

accepted for publication 28.05.2024; published 25.12.2024

БИОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 415–429

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 415–429

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-415-429>

EDN: KREPJP

Научная статья

УДК 581.5

Результаты мониторинга реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области

С. Ф. Ефименко, А. С. Пархоменко, И. В. Шилова,
Л. В. Гребенюк, Ю. И. Кулисёва, А. С. Кашин ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Ефименко Савелий Федорович, магистр кафедры генетики, savchik.efimenko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7828-9499>

Пархоменко Алёна Сергеевна, кандидат биологических наук, заведующая отделом биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

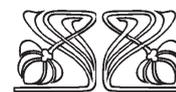
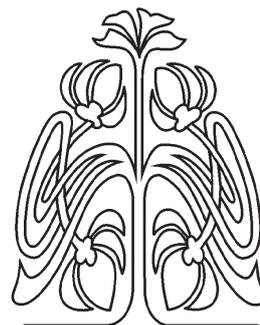
Шилова Ирина Васильевна, кандидат биологических наук, ведущий биолог отдела биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Гребенюк Людмила Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, ведущий биолог отдела биологии и экологии растений УНЦ «Ботанический сад», grebenuk2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0812-8861>

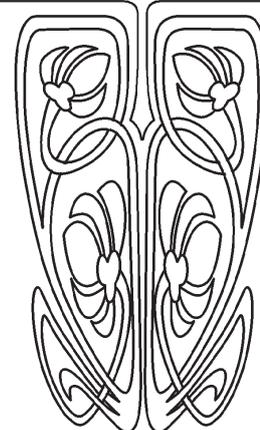
Кулисёва Юлия Игоревна, магистр кафедры генетики, yulya.kuliseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3715-5837>

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Аннотация. На протяжении 11 лет сотрудники УНЦ «Ботанический сад» СГУ им. Н. Г. Чернышевского осуществляют реинтродукцию редкого охраняемого растения майкарагана волжского *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. в потенциально подходящие места Саратовской области. На территории региона данный вид считается исчезнувшим. Восстановление вида в Саратовской области позволит расширить его ареал, увеличить биоразнообразие местной флоры и обогатить биогеоценозы. Семенной материал для реинтродукции *C. wolgarica* был собран из естественных ценопопуляций в Волгоградской области. В 2013–2015 гг. семена высевались в Воскресенском (окр. д. Ершовка) и Красноармейском (сс. Каменка, Мордово, Рогаткино, Белогорское) районах Саратовского Правобережья, в Перелюбском (с. Куцеба), Пугачёвском (окр. с. Максютово), Фёдоровском (с. Долина) районах Левобережья. В 2020 г. посев проведён в Пугачёвском (сс. Максютово, Солянка) и Ершовском (с. Новоряженка) районах. В Красноармейском районе (сс. Рогаткино, Каменка) высаживались сеянцы, однако они погибли в год высадки. Семена всходили в Пугачёвском, Фёдоровском, Ершовском и Красноармейском районах. Для анализа результатов реинтродукции *C. wolgarica* на территории Саратовской области в созданных популяциях оценивали динамику численности особей, их онтогенетическую и виталитетную структуру.



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Анализ виталитетной структуры проводили по особям, онтогенетическое состояние которых было преобладающим по численности за конкретный год наблюдений. Согласно результатам проведенных исследований в период с 2016 по 2024 г. из шести районов, выбранных в качестве площадок для реинтродукции *C. wolgarica*, три – Пугачёвский, Фёдоровский и Ершовский – пригодны для произрастания данного вида, здесь реинтродукция является перспективной. В двух реинтродукционных популяциях из Пугачёвского и Фёдоровского районов часть растений достигла генеративного периода. Потенциально эти популяции способны к самоподдержанию. Самые благоприятные местообитания для *C. wolgarica* располагаются на территории Пугачёвского района.

Ключевые слова: *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC., реинтродукция, Саратовская область

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-24-00305, <https://rscf.ru/project/24-24-00305/>.

Для цитирования: Ефименко С. Ф., Пархоменко А. С., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кулисева Ю. И., Кашин А. С. Результаты мониторинга реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 415–429. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-415-429>, EDN: KREPJP
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Results of monitoring of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region

S. F. Efimenko, A. S. Parkhomenko, I. V. Shilova, L. V. Grebenuk, Yu. I. Kuliseva, A. S. Kashin ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Savelii F. Efimenko, savchik.efimenko@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0007-7828-9499>

Alena S. Parkhomenko, parkhomenko_as@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9948-7298>

Irina V. Shilova, schiva1952@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9828-4229>

Lyudmila V. Grebenuk, grebenuk2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0812-8861>

Yulia I. Kuliseva, yulya.kuliseva@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3715-5837>

Alexander S. Kashin, kashinas2@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2342-2172>

Abstract. For 11 years, the staff of the Scientific Research Center “Botanical Garden” of SSU named after N.G. Chernyshevsky have been reintroducing a rare protected plant, *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC., into potentially suitable places in the Saratov Region. This species is considered extinct in the region. Restoration of the species in the Saratov Region will expand its range, increase the biodiversity of the local flora and enrich biogeocenoses. Seed material for the reintroduction of *C. wolgarica* was collected from natural cenopopulations in the Volgograd Region. In 2013–2015 the seeds were sown in Voskresensky (near the village of Ershovka) and Krasnoarmeysky (the villages of Kamenka, Mordovo, Rogatkin, Belogorskoye) districts of the Saratov right bank, in Perelyubsky (the village of Kutseba), Pugachevsky (near the village of Maksyutovo), Fyodorovsky (the village of Dolina) districts of the left bank. In 2020, sowing was carried out in Pugachevsky (the villages of Maksyutovo, Solyanka) and Yershovsky (the village of Novorozhenka) districts. Seedlings were planted in Krasnoarmeysky district (the villages of Rogatkin, Kamenka), but they died in the year of planting. The seeds germinated in Pugachevsky, Fyodorovsky, Yershovsky and Krasnoarmeysky districts. To analyze the results of *C. wolgarica* reintroduction in the Saratov region, the dynamics of the number of individuals, their ontogenetic and vitality structure were assessed in the created populations. The vitality structure was analyzed for individuals whose ontogenetic state was predominant in terms of numbers for a specific year of observations. According to the results of the studies conducted in the period from 2016 to 2024, out of six districts selected as sites for the reintroduction of *C. wolgarica*, three – Pugachevskiy, Fyodorovsky and Yershovsky – are suitable for the growth of this species, and reintroduction is promising here. In two reintroduction populations from Pugachevskiy and Fyodorovsky districts, some of the plants have reached the generative period. These populations are potentially capable of self-sustaining. The most favorable habitats for *C. wolgarica* are located in the Pugachevskiy district.

Keywords: *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC., reintroduction, Saratov region

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-24-00305, <https://rscf.ru/project/24-24-00305/>.

For citation: Efimenko S. F., Parkhomenko A. S., Shilova I. V., Grebenuk L. V., Kuliseva Yu. I., Kashin A. S. Results of monitoring of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 415–429 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-415-429>, EDN: KREPJP

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Майкараган волжский (*Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC.) – высокодекоративный и засухоустойчивый кустарник семейства Fabaceae Lindl. Является эндемиком Юго-Восточной Европы и нуждается в охране [1].

Вид включён в Перечень объектов растительного мира, занесённых в Красную книгу Российской Федерации со статусом редкости 2 – сокращающийся в численности и/или распространении; статусом угрозы исчезновения У – уязвимый; приоритетом принимаемых и планируемых мер охраны II – необходима



реализация одного или нескольких специальных мероприятий по его сохранению [2].

Вид распространён на южной части Приволжской возвышенности до Волгограда, а также на правом берегу Дона (восток Ростовской области) и в центральной части Манычско-Сальского водораздела. Указывается для территории Ставропольского края, Республики Калмыкия, Астраханской, Волгоградской, Оренбургской, Ростовской, Самарской областей [3].

Цветет в мае – июне, плодоносит в июле [4]. Является ассектатором ковыльных степных сообществ. Растет на степных участках, на черноземах, глинистых и каменистых почвах. Реже встречается по опушкам горных сосняков или по склонам степных балок [3].

Указывается как исчезнувший вид для Самарской области и соседних районов Саратовской области [5]. За пределами России известны находки в степях северо-западной части Казахстана и Украины [6].

Ряд источников в числе лимитирующих факторов приводит низкую семенную продуктивность вида, в частности небольшое число

полностью вызревающих семян в бобах, а также немногочисленный самосев и медленное развитие [3, 7].

Единственное указание на сборы *C. wolgarica* на территории Саратовской области к югу от верховьев р. Иловля датируется 1869–1870 гг. [8, 9]. Современными сборами произрастание вида в регионе не подтверждается (гербарии SARAT, SARBG). Среди редких и исчезающих растений Красной книги Саратовской области (2021) данный вид не указан. Вид, вероятно, исчез в последнее время ещё в целом ряде областей европейской части России [10–13].

В связи с этим начиная с 2013 г. сотрудники УНЦ «Ботанический сад» СГУ им. Н. Г. Чернышевского проводят работы по реинтродукции майкарагана в потенциально подходящие места Саратовской области [14].

Целью данной работы был мониторинг состояния реинтродукционных популяций *C. wolgarica*, созданных на территории Саратовской области и устойчиво развивающихся до настоящего времени (рис. 1).

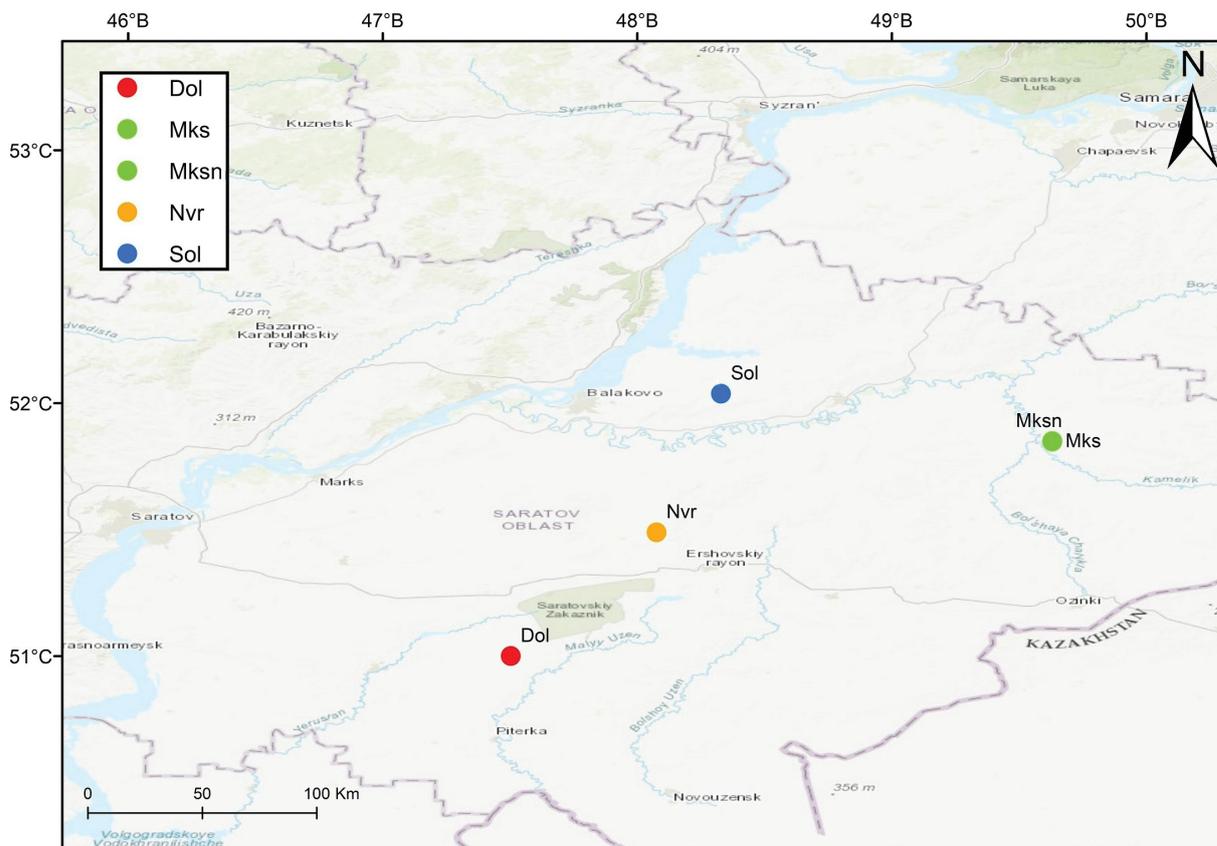


Рис. 1. Местонахождение реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области (цвет онлайн)

Fig. 1. Location of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region (color online)



Материалы и методы

Материалом для реинтродукции послужили семена, собранные в естественных популяциях из Палласовского, Городищенского и Октябрьского районов Волгоградской области.

В период 2013–2015 гг. семена майкарагана высевались: в Пугачевском (окр. с. Максютово), Федоровском (окр. с. Долина, урочище «Иваново поле»), Перелюбском (окр. с. Куцеба), Воскресенском (окр. д. Ершовка), Красноармейском (окр. сс. Каменка, Мордово, Рогаткино и Белогорское) районах. Осенью 2020 г. были дополнительно посеяны семена в трёх местах: в Пугачёвском (рядом с уже существующей реинтродукционной популяцией и в окрестностях пос. Солянский) и Ершовском (в окр. с. Новоряженка) районах. Кроме того, предпринимались попытки высадки рассады майкарагана в мае 2014 г. в Красноармейском районе у с. Рогаткино и с. Каменка.

Из посеянных в 2013 и 2014 гг. семян в Воскресенском и Перелюбском районах всходов не появилось. Малочисленные всходы в Пугачёвском и Красноармейском районах выпали в течение первых одного-двух лет, рассада погибла в год посадки. В окр. утёса Степана Разина единичные растения фиксировались на протяжении шести лет. В Пугачёвском, Фёдоровском и Ершовском районах реинтродукционные популяции из посевов 2015 и 2020 гг. существуют до настоящего времени. Мониторинг состояния реинтродукционных популяций проводили в июле с 2016 по 2023 гг. и в июне 2024 г. (табл. 1).

Для анализа численности, возрастного спектра и виталитетного состояния популяции поделили на 2 группы: созданные в 2015 г. и созданные в 2020 г.

Возрастные состояния особей определяли, руководствуясь результатами наблюдений за

посевами майкарагана в условиях интродукционного питомника в Ростове-на-Дону [15], собственными наблюдениями в природных популяциях майкарагана, а также описанием онтогенеза кустарников из семейства бобовых караганы древовидной [16], дрока красильного [17], раkitника русского [18]. Выделяли следующие возрастные состояния особей: всходы (р) – имеют две овальные семядоли и до четырёх простых листьев; ювенильное (j) – имеет только побег первого порядка, стебель не полностью одревесневший, гладкий, семядоли опадают, нижние листья простые, 6-й – 9-й листья тройчатые, 10-й лист – из 5 листочков; имматурное (im) – побег первого порядка приостанавливает рост, в нижней части присутствуют зачатки или уже развитые побеги второго порядка, стебель одревесневший с более или менее густо сидящими сухими остатками прилистников, листья – из 5–11 листочков; виргинильное (v) – в верхнем ярусе имеются побеги третьего порядка с одревеснением, листья – из 9–19 листочков; молодое генеративное (g_1) – на побегах третьего порядка появляются цветки и плоды, плодоношение нестабильное и нерегулярное; зрелое генеративное (g_2) – крона развита максимально, все побеги цветущие и плодоносящие, плодоношение обильное; старое генеративное (g_3) – крона развита максимально, но не все побеги цветущие, есть усыхающие и усохшие побеги, плодоношение снижается от обильного до незначительного к концу состояния; субсенильные особи теряют генеративную функцию, живые части небольшие, растения внешне сходны с растениями имматурного состояния, корневище тёмное, рыхлое, с разрушенным центром; сенильные особи не ветвятся, корневище разрушается (рис. 2). Среди реинтродуцированных растений особей в последних трёх онтогенетических состояниях пока не отмечено.

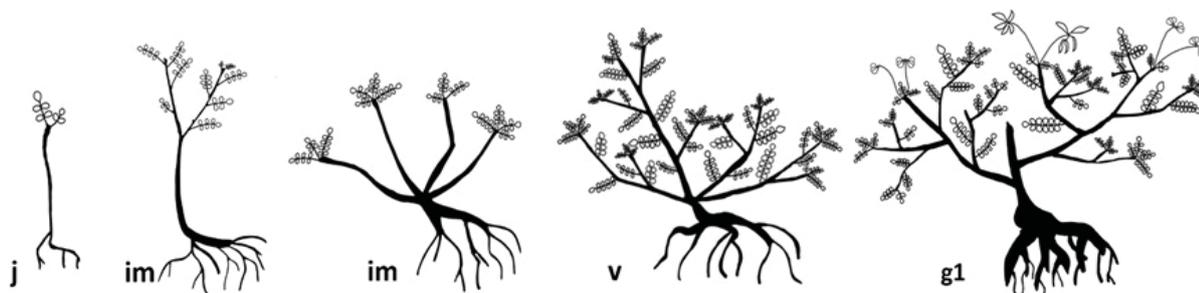


Рис. 2. Онтогенетические состояния *Calophaca wolgarica*: j – ювенильная особь; im – имматурная особь; v – виргинильная особь; g_1 – молодая генеративная особь.

Fig. 2. Ontogenetic states of *Calophaca wolgarica*: j – juvenile; im – immature; v – virginal; g_1 – young generative individuals

**Динамика численности особей в реинтродукционных популяциях *Calophaca wolgarica*
в Саратовской области**

Dynamics of the number of individuals in reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region

Реинтродукционные популяции / Reintroduction populations	Количество высеянных семян, шт. / Number of sown seeds, pc	Годы / Years		Количество особей, шт. / Number of individuals, pc	Доля от высеянных семян, % / Share of sown seeds, %
		Создания / Creations	Мониторинга / Monitoring		
ООПТ «Тюльпанная степь у с. Максютово», Пугачёвский р-н (Mks) / Protected area "Tulip steppe near the village of Maksyutovo", Pugachevsky district (Mks)	250	2015	2016	40	16,00
			2017	115	46,00
			2018	96	38,40
			2019	93	37,20
			2020	71	28,40
			2021	62	24,80
			2022	54	21,60
			2023	31	12,40
Урочище «Иваново поле» у с. Долина, Фёдоровский р-н (Dol) / The "Ivanovo Field" tract near the village. Dolina, Fedorovsky district (Dol)	200	2015	2017	59	29,50
			2018	67	33,50
			2019	56	28,00
			2020	56	28,00
			2021	37	18,50
			2022	25	12,50
			2023	26	13,00
			2024	20	10,00
Окр. утёса Степана Разина у с. Белогорское, Красноармейский р-н (Raz) / The area around Stepan Razin cliff near the village of Belogorskoye, Krasnoarmeysky district Raz)	200	2015	2017	18	9,00
			2018	8	4,00
			2019	7	3,50
			2020	7	3,50
			2021	5	2,50
ООПТ «Тюльпанная степь у с. Максютово», Пугачёвский р-н (Mksn) / Protected area "Tulip steppe near the village of Maksyutovo", Pugachevsky district (Mksn)	300	2020	2021	160	53,33
			2022	161	53,67
			2023	113	37,67
			2024	55	18,33
Окр. п. Солянский, Пугачёвский р-н (Sol) / Near. Solyansky village, Pugachevsky district (Sol)	300	2020	2021	113	37,67
			2022	107	35,67
			2023	97	32,33
			2024	61	20,33
Окр. с. Новоряженка, Ершовский р-н (Nvr) / Near. village Novoryazhenka, Ershovsky district (Nvr)	300	2020	2022	101	33,67
			2023	60	20,00
			2024	24	8,00



У каждого растения измеряли следующие морфометрические параметры: высота (H) и диаметр (D) растения, число основных побегов (N_g), длина основного побега (L_g), длина нижнего междоузлия (h), диаметр стебля в нижнем междоузлии (d), количество листьев на основном побеге (N_L), длина (L_L) и ширина (Wh_L) листа, количество листочков сложного листа (N_l), длина (L_l) и ширина (Wh_l) листочка. За основной побег у проростков и ювенильных особей принимался единственный побег первого порядка, у особей более старших возрастных состояний – побеги, разветвляющиеся у поверхности почвы.

Для анализа виталитетной структуры в качестве учетной единицы принимали особи самой многочисленной возрастной группы, присутствующей во всех популяциях в конкретный сезон мониторинга [19]. В 2021 г. это были ювенильные особи в посевах 2020 г., в остальных случаях – иматурные особи. Для характеристики жизнеспособности популяций использовали индекс виталитета ценопопуляций (IVC), который рассчитывали по формуле [20, 21]:

$$IVC = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^1 / X_i^2}{N},$$

где X_i^1 – среднее значение i -го признака в популяции; X_i^2 – среднее значение i -го признака для всех популяций; N – число признаков.

Наибольшие значения IVC отвечают наилучшему состоянию. Отношение IVC_{\max} / IVC_{\min} может являться оценкой размерной пластичности.

Для оценки виталитета особи использовали индекс IVI (индекс виталитета особи), который рассчитывали по формуле [21]:

$$IVI = \frac{\sum_{i=1}^N X_i^1 / X_i^2}{N},$$

где X_i^1 – значение i -го признака особи; X_i^2 – среднее значение i -го признака для всей выборки; N – число признаков.

Ранжированный по индексу виталитета ряд особей разбивали на три класса виталитета – высший (a), средний (b) и низший (c). Установление границ класса b проводили в пределах границ доверительного интервала среднего значения ($x_{cp} \pm \sigma$). Виталитетный тип популяции определяли по индексу качества популяции Q [20]. При этом популяция считается процветающей, если $Q = (a + b) / 2 > c$, равновесной – при $Q = c$, популяция депрессивная, если $Q < c$.

Статистическую обработку проводили с использованием программ Microsoft Office Excel и STATISTICA 6.0.

Для каждого года мониторинга построены гистограммы возрастных спектров (рис. 3) и виталитетных состояний (рис. 4).

Результаты и их обсуждение

Динамика численности реинтродукционных популяций. В каждом из пяти потенциальных мест создания реинтродукционных популяций в течение последующих лет мониторинга наблюдалось последовательное снижение числа особей. Однако исходное число взошедших семян и динамика числа особей в популяциях по годам сильно различались (см. табл. 1).

В местообитаниях на Левобережье Волги – в Пугачёвском, Фёдоровском, Ершовском районах – всхожесть семян близка к таковой в условиях интродукционного участка в Ростове-на-Дону, где она в зависимости от года может достигать 25–60% [15].

Наиболее благоприятные условия для произрастания *S. wolgarica* складываются в Пугачёвском районе. В местообитании популяции у с. Максютово (Mks) посеянные в 2015 г. семена всходили недружно, однако в 2017 г. число сеянцев достигало 115 шт. (46.00%). В последующие годы наблюдений количество особей в ней значительно снизилось, составив в 2024 г. 33 растения, или 13.20% от высеванных семян.

В посевах 2020 г. в данном местообитании (Mksn) в 2021 и 2022 гг. отмечено рекордно высокое число особей – 158 и 159 шт., или 52,67 и 53.00% соответственно. В Mksn к третьему году развития (2023 г.) доля особей от числа высеванных семян снизилась до 37.67%. Это практически та же доля, что и в Mks посева 2015 г., составлявшая на третий год (2018 г.) 38.40%. Однако к 2024 г. в Mksn число сеянцев снизилось вдвое – до 55 шт. (18.33%).

Высеянные в 2020 г. семена в окр. п. Солянский (Sol) дали меньше всходов, но в течение четырех лет поддерживали численность на уровне 61–113 особей. На третий год (2023 г.) доля сеянцев от числа высеванных семян была несколько меньшей, чем в популяции в окр. с. Максютово, составив 32.33%. В 2024 г. доля сеянцев снизилась до 20.33%.

В урочище «Иваново поле» в окр. с. Долина (Dol) численность особей в популяции с 2017

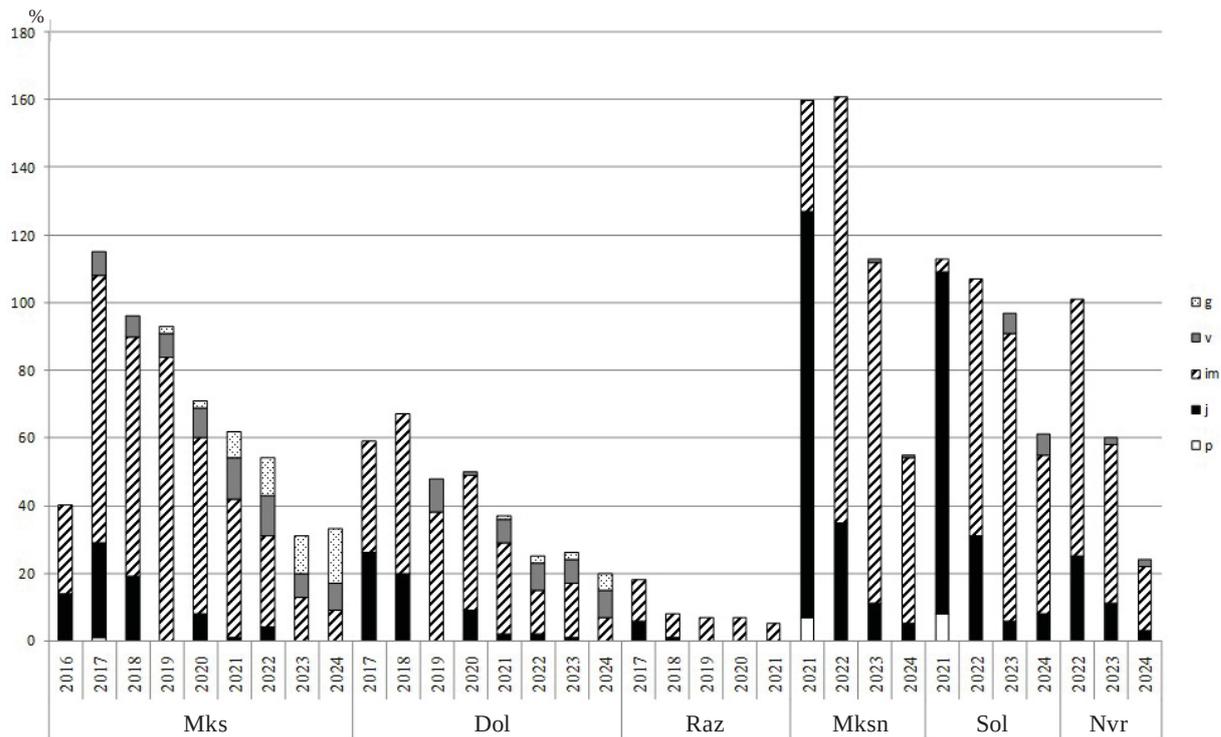


Рис. 3. Динамика возрастной структуры в реинтродукционных популяциях *C. wolgarica*, созданных в 2015 г. и 2020 г. на территории Саратовской области: всходы (р); ювенильное (j); имматурное (im); виргинильное (v); молодое генеративное (g₁). По оси ординат – число особей в популяции (шт.)

Fig. 3. Dynamics of the age structure in the reintroduced populations of *C. wolgarica* created in 2015 and 2020 in the Saratov region: seedlings (p); juvenile (j); immature (im); virginile (v); young generative (g₁). The ordinate axis shows the number of individuals in the population (pc.)

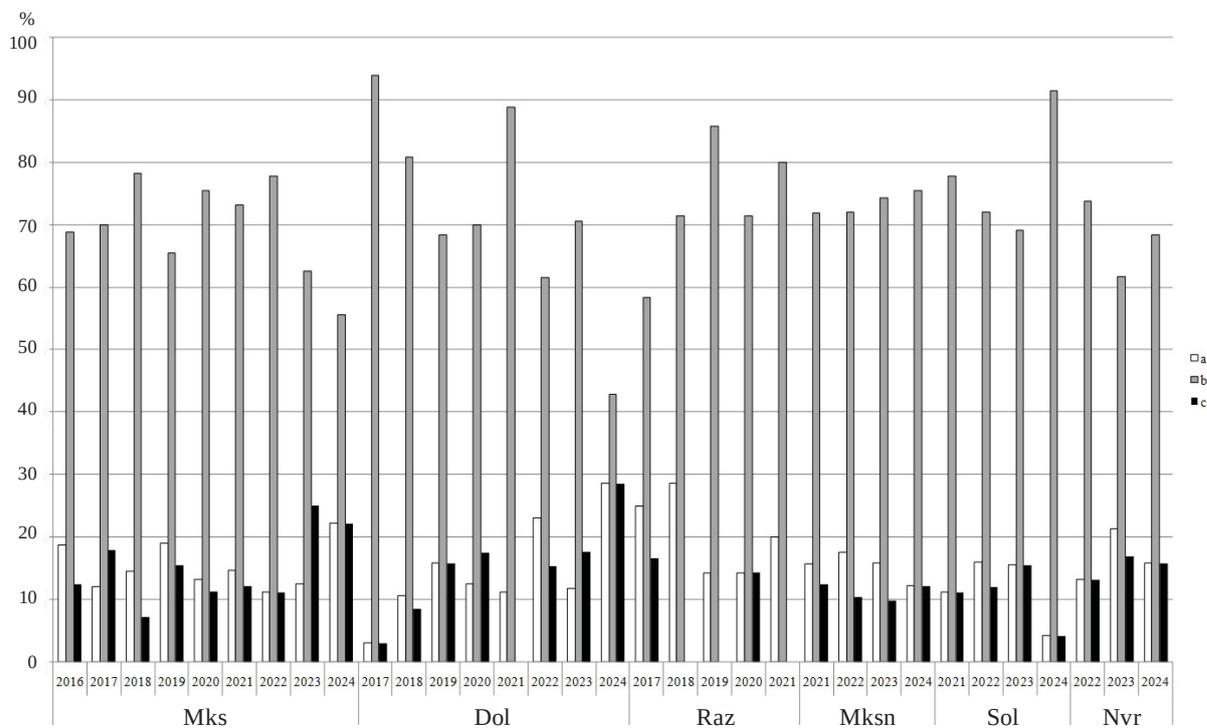


Рис. 4. Динамика виталитетной структуры реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* на территории Саратовской области

Fig. 4. Dynamics of the vitality structure of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region



до 2020 г. была устойчивой и составляла 56–67 особей (28.00–33.50% от высеянных семян), затем начала снижаться. Этому способствовало ещё и уничтожение части посевов в 2021 г. при производстве работ по восстановлению рядом расположенной плотины пруда.

На третий год после высева (2018 г.) в Dol доля семян от числа высеянных семян была немного меньшей (33.50%), чем в аналогичный период в посевах у с. Максютново (Mks и Mksn). К 2023 г. в местообитаниях Mks и Dol доля сохранившихся особей от числа высеянных в 2015 г. семян была примерно одинаковой – 12.4–13.0%. На восьмой год реинтродукции (2024) в Dol насчитывалось 20 особей (10.00%), тогда как в Mks – 33 особи (13.20%) (см. табл. 1).

В Ершовском районе в окр. с. Новорыженка (Nvr) условия менее благоприятны для выживания *C. wolgatica*. Хотя на второй год после посева (2022 г.) здесь насчитывалось почти столько же семян, как и в популяции в окр. п. Солянский (Sol) – 101 и 107 шт., или 33.67 и 35.67% соответственно, в 2023 г. число семян значительно уменьшилось – до 60 шт., или 20.00%. К 2024 г. в популяции сохранилось 24 растения, что составило 8.0% от исходного количества высеянных семян. При этом подавляющее большинство сохранившихся особей произрастают на площадке (в лунке) в верхней части склона, у лесополосы. Выпадение семян на двух других площадках, расположенных у днища балки, вероятно, вызвано затоплением их на более или менее длительный срок тальми водами. Наименее благоприятны для существования семян майкарагана условия в Красноармейском районе. Как отмечалось выше, из высеянных в нескольких местообитаниях данного района семян лишь в окр. с. Белогорское около утёса Степана Разина (Raz) в течение шести лет после посева отмечались единичные семена. С 2017 по 2021 г. их число с 18 шт. снизилось до 5 шт., или с 9.00 до 2.50% соответственно.

Онтогенетическая структура реинтродукционных популяций. По онтогенетическим спектрам изученные популяции в основном относятся к инвазионным, т.е. состоящим из особей прегенеративного периода.

Как видно из табл. 2 и рис. 3, в группе популяций, посев семян в которых осуществлён в 2015 г., проростки к июлю уже перешли в ювенильную стадию развития. Лишь в 2017 г. в Mks отмечен один проросток, вероятно, из запоздало проросшего семени посева 2015 г.

Ювенильные особи в популяциях Mks и Dol отмечались с 2016 и 2017 по 2022 и 2023 гг. соответственно, постепенно уменьшая своё присутствие. В популяции Raz ювенильные особи гораздо быстрее перешли в имматурное состояние и далее не развивались. На протяжении всего периода наблюдений в группе популяций, посев семян в которых осуществлён в 2015 г., наиболее представленной была группа имматурных особей. Ювенильные особи в популяции Mks появились уже в 2017 г., а в популяции Dol – только в 2019 г.

В популяции Mks в 2019 г. появились два первых генеративных растения, каждое с двумя плодоносящими побегами. В сумме на них образовалось 17 развитых бобов. В 2020 г. на этих растениях завязалось свыше 80 бобов. В 2021 г. цвели и плодоносили 8 особей. В 2022 г. среди 55 сохранившихся особей число плодоносящих составило уже 11 шт., образовавших в сумме 80 нормально развитых бобов с выполненными семенами. В 2023 г. из них цвело 6 особей, на которых развилось 37 бобов. Остальные 5 особей из плодоносящих в предыдущем году в 2023 г. не цвели. В 2024 г. было отмечено 16 генеративных, активно цветущих растений. Образование более или менее значительного количества бобов с семенами говорит о потенциальной способности данной реинтродукционной популяции к самовоспроизведению.

Переход растений из одной возрастной стадии в другую в Dol происходит несколько медленнее, чем в популяции Mks. В 2021 г. зацвело одно растение. В 2022 г. зацвело два растения, особи насчитывали по 3 и 5 плодоносящих побегов с 16 бобами в сумме, в 2023 г. цвело одно растение, и завязался лишь один боб, а в 2024 г. активно цвели уже 5 растений. Это также говорит в пользу потенциальной способности данной реинтродукционной популяции к самовоспроизведению.

Аналогично особям из группы популяций, созданных в 2015 г., в группе популяций, созданных в 2020 г., большинство проростков к июлю следующего года перешло в ювенильную стадию развития (см. табл. 2, рис. 4). При этом в популяциях Mksn и Sol только 7 и 8 (4.43 и 7.08%) особей соответственно, остались на стадии проростков. Таким образом, в первый год развития в данных популяциях ювенильные особи занимали до 75.32 и 84.96%, а часть из них перешла в имматурное состояние. Со второго года развития в популяциях Mksn, Sol и Nvr

**Динамика возрастной структуры реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica*
в Саратовской области**

Dynamics of the age structure of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region

Популяции / Populations	Годы мониторинга / Years of monitoring	Возрастные состояния / Age-related conditions										Всего особей, шт. / Total number of individuals, pc
		p		j		im		v		g		
		шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	шт.	%	
Mks	2016	0	0,00	14	35,00	26	65,00	0	0,00	0	0,00	40
	2017	1	0,87	28	24,35	79	68,70	7	6,09	0	0,00	115
	2018	0	0,00	19	19,79	71	73,96	6	6,25	0	0,00	96
	2019	0	0,00	0	0,00	84	90,32	7	7,53	2	2,15	93
	2020	0	0,00	8	11,27	52	73,24	9	12,68	2	2,82	71
	2021	0	0,00	1	1,61	41	66,13	12	19,35	8	12,90	62
	2022	0	0,00	4	7,27	27	49,09	12	21,82	11	20,00	55
	2023	0	0,00	0	0,00	13	41,94	7	22,58	11	35,48	31
2024	0	0,00	0	0,00	9	27,27	8	24,24	16	48,48	33	
Dol	2017	0	0,00	26	44,07	33	55,93	0	0,00	0	0,00	59
	2018	0	0,00	20	29,85	47	70,15	0	0,00	0	0,00	67
	2019	0	0,00	0	0,00	38	67,86	10	17,86	0	0,00	56
	2020	0	0,00	9	16,07	40	71,43	1	1,79	0	0,00	56
	2021	0	0,00	2	5,41	27	72,97	7	18,92	1	2,70	37
	2022	0	0,00	2	8,00	13	52,00	8	32,00	2	8,00	25
	2023	0	0,00	1	3,85	16	61,54	7	26,92	2	7,69	26
	2024	0	0,00	0	0,00	7	35,00	8	40,00	5	25,00	20
Raz	2017	0	0,00	6	33,33	12	66,67	0	0,00	0	0,00	18
	2018	0	0,00	1	12,50	7	87,50	0	0,00	0	0,00	8
	2019	0	0,00	0	0,00	7	100,00	0	0,00	0	0,00	7
	2020	0	0,0	0	0,00	7	100,00	0	0,00	0	0,00	7
	2021	0	0,00	0	0,00	5	100,00	0	0,00	0	0,00	5
Mksn	2021	7	4,38	120	75,00	33	20,63	0	0,00	0	0,00	160
	2022	0	0,00	35	21,74	126	78,26	0	0,00	0	0,00	161
	2023	0	0,00	11	9,73	101	89,38	1	0,88	0	0,0%	113
	2024	0	0,00	5	9,09	49	89,09	1	1,82	0	0,00	55
Sol	2021	8	7,08	101	89,38	4	3,54	0	0,00	0	0,00	113
	2022	0	0,00	31	28,97	76	71,03	0	0,00	0	0,00	107
	2023	0	0,00	6	6,19	85	87,63	6	6,19	0	0,00	97
	2024	0	0,00	8	13,11	47	77,05	6	9,84	0	0,00	61
Nvr	2022	0	0,00	25	24,75	76	75,25	0	0,00	0	0,00	101
	2023	0	0,00	11	18,33	47	78,33	2	3,33	0	0,00	60
	2024	0	0,0%	3	12,50	19	79,17	2	8,33	0	0,00	24



проростки не наблюдались, доля ювенильных особей снизилась, имматурные – стали преобладающей группой. На третий год во всех трёх популяциях появились первые виргинильные особи. Их число сохранилось на том же уровне до 2024 г. Снижение численности произошло в результате гибели особей младших возрастных групп – ювенильных и имматурных.

Виталитетная структура реинтродукционных популяций. Популяция Mks на протяжении всех лет мониторинга состояла преимущественно из особей среднего класса виталитета, максимальное относительное количество которых было отмечено в 2017 г. (табл. 3, см. рис. 4). В том же году здесь отмечено самое высокое значение индекса качества популяции (Q) за весь период наблюдений. Соотношение особей высшего и низшего классов по большей части было примерно 1:1, что указывает на устойчивое состояние популяции. Лишь в 2018 и 2023 гг. данное соотношение достигало значений примерно 2:1 и 1:2 соответственно. Однако такая асимметрия доли особей низшего и высшего классов не оказала влияния на жизнеспособность популяции. Индексы Q и IVC составили в 2017 г. 0.52 и 1.04 соответственно, а в 2023 г. – 0.38 и 0.86 соответственно. Кроме того, количества особей среднего класса виталитета за эти годы были одними из самых высоких. В течение всего периода наблюдений популяция Mks оценена как процветающая.

В популяции Dol наблюдалась тенденция к снижению доли особей среднего класса виталитета по годам. Исключениями были 2021 и 2023 гг., в которых доля особей среднего класса возрастала. Доля особей низшего и высшего классов виталитета за все время наблюдений была примерно одинаковой, за исключением 2021 г., в котором не было отмечено особей низшего класса. Это обусловлено их переходом в средний класс виталитета. Индекс жизнеспособности (IVC) в данной популяции варьирует от 0.75 (2019 г.) до 1.09 (2022 г.), что указывает на относительно нестабильные условия существования популяции. В 2024 г. индекс качества популяции (Q) снизился до минимального значения за весь период наблюдений и составил 0.36. Несмотря на это, данная популяция во все годы наблюдений оценивается как процветающая.

Популяция Raz, также как популяции Mks и Dol, состояла преимущественно из особей среднего класса виталитета за все годы наблю-

дений. Доля особей высшего и низшего классов виталитета находится в ярко выраженной асимметрии по трем из пяти лет наблюдений. В 2018 и 2019 г. особи низшего класса не были отмечены в структуре популяции. Изменение соотношения классов виталитетной структуры в популяции обусловлено не переходом особей из одного класса в другой, а их гибелью. С момента начала реинтродукции численность популяции была низкой и за годы мониторинга снизилась более чем в 3 раза. При этом виргинильные особи не наблюдались за весь период мониторинга, что свидетельствует об отрицательных результатах реинтродукции вида в окрестности утеса Степана Разина.

Созданные в 2020 г. популяции (Mksn, Sol, Nvr) во все годы мониторинга состояли преимущественно из особей среднего класса виталитета, доля которых по годам оставалась практически неизменной. Соотношение особей низшего и высшего классов также было стабильным. Показатели жизнеспособности в разные годы варьировали в узком диапазоне – от 0,94 до 0,99 для популяции Mksn, от 1.06 до 1.17 для Sol и от 0.84 до 1.14 для Nvr. Согласно индексу Q популяции Mksn, Sol, Nvr за все годы наблюдений характеризуются как процветающие, что в совокупности с высокими и стабильными показателями жизнеспособности свидетельствует об их хорошем состоянии для дальнейшего существования.

Индекс размерной пластичности (ISP) для *C. wolgarica* во всей совокупности реинтродукционных популяций на территории Саратовской области составил 2.04. Данное значение выше таковых, рассчитанных для некоторых редких травянистых растений. Например, для *Tulipa gesneriana* L. вычисленный ISP был равен 1.9 [22, 23], *Delphinium litwinowii* Sambuk – 1.42 [24], *D. pubiflorum* (DC.) Huth – 1.74 [25], *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. – 1.31 [26]. Однако оно несколько ниже значения ISP для *Colchicum bulbocodium* subsp. *versicolor* (Ker Gawl.) K. Perss., составляющего 4.14 [27], и значительно ниже значений данного индекса для рудеральных травянистых растений: для цикламены дурнишниковидной ISP = 4.95, для лебеды татарской – 6.28 [26]. Это говорит о том, что растения *C. wolgarica* обладают достаточной пластичностью для приспособления к условиям указанной территории, но не настолько, чтобы интенсивно здесь распространяться подобно сорнякам.

Виталитетная структура реинтродукционных популяций *Calophaca wolgarica* в Саратовской области
Vitality structure of reintroduced populations of *Calophaca wolgarica* in the Saratov region

Популяции / Populations	Год мониторинга / Years of monitoring	Доля особей различных виталитетных состояний, % / The proportion of individuals in different vitality states, %			IVC	Q	IVC _{max} / IVC _{min}	Тип популяции / Population type
		a	b	c				
Mks	2016	18,75	68,75	12,50	1,00	0,44	2,04	Процветающая / Prosperous
	2017	12,00	70,00	18,00	1,04	0,44		
	2018	14,49	78,26	7,25	0,90	0,46		
	2019	19,05	65,48	15,48	1,12	0,42		
	2020	13,21	75,47	11,32	1,18	0,44		
	2021	14,63	73,17	12,20	1,07	0,44		
	2022	11,11	77,78	11,11	0,96	0,44		
	2023	12,50	62,50	25,00	0,86	0,38		
	2024	22,22	55,56	22,22	1,09	0,39		
Dol	2017	3,03	93,94	3,03	0,84	0,48		
	2018	10,64	80,85	8,51	1,08	0,46		
	2019	15,79	68,42	15,79	0,75	0,42		
	2020	12,50	70,00	17,50	0,82	0,41		
	2021	11,11	88,89	0,00	0,93	0,50		
	2022	23,08	61,54	15,38	1,09	0,42		
	2023	11,76	70,59	17,65	1,07	0,41		
	2024	28,57	42,86	28,57	0,88	0,36		
Raz	2017	25,00	58,33	16,67	1,35	0,42		
	2018	28,57	71,43	0,00	1,46	0,50		
	2019	14,29	85,71	0,00	0,85	0,50		
	2020	14,29	71,43	14,29	0,71	0,43		
	2021	20,00	80,00	0,00	0,81	0,50		
Mksn	2021	15,63	71,88	12,50	0,98	0,44		
	2022	17,60	72,00	10,40	0,99	0,45		
	2023	15,84	74,26	9,90	0,97	0,45		
	2024	12,24	75,51	12,24	0,94	0,44		
Sol	2021	11,11	77,78	11,11	1,07	0,44		
	2022	16,00	72,00	12,00	1,17	0,44		
	2023	15,48	69,05	15,48	1,06	0,42		
	2024	4,26	91,49	4,26	0,94	0,44		
Nvr	2022	13,16	73,68	13,16	0,84	0,43		
	2023	21,28	61,70	17,02	0,97	0,41		
	2024	15,79	68,42	15,79	1,14	0,42		



Таким образом, по результатам оценки онтогенетической структуры наиболее перспективными являются популяции Mks посева 2015 г. и Mksn посева 2020 г. Высокий коэффициент жизнестойкости (*IVC*), наряду с процветающим типом данных популяций, указывает на подходящие условия для успешной реинтродукции *C. wolgarica*. Высокие показатели отмечены в популяциях Sol и Nvr, местообитание которых на данный момент является перспективным местом проведения реинтродукции *C. wolgarica*. Однако период наблюдений за данными популяциями пока недостаточен для заключений об успешно проведенной реинтродукции.

Удовлетворительными являются результаты мониторинга популяции Dol. Несмотря на процветающий тип популяции, варьирование индекса жизнестойкости в широких пределах не позволяет сделать однозначных выводов о стабильном состоянии данной популяции. Тем не менее, наличие в составе популяции молодых генеративных растений свидетельствует о ее способности, в перспективе, к самовозобновлению, что является доводом в пользу успешной реинтродукции. Однако данное местообитание находится под угрозой уничтожения при ремонте рядом расположенной плотины пруда. Кроме того, весной 2024 г. был очень высок уровень паводковых вод в пруду. Вода подступила вплотную к посадкам майкарагана, что может привести к вымоканию растений майкарагана или их затоплению.

Популяция Raz в окр. утёса Степана Разина не имеет перспектив для дальнейшего развития.

Выводы

1. Наиболее перспективной площадкой для реинтродукции *C. wolgarica* на территории Саратовской области является местообитание вблизи ООПТ «Тюльпанная степь у с. Максютново» в Пугачевском районе. Популяции, произрастающие на данной территории, являются самыми стабильными по виталитетной структуре, а также имеют перспективу к самовозобновлению.

2. На сегодняшний день популяция, произрастающая на территории урочища «Иваново поле» в Фёдоровском районе, обладает хорошими онтогенетическими и возрастными показателями и также имеет перспективу к самовозобновлению. Однако флуктуация в широких пределах индекса жизнестойкости не

позволяет сделать окончательных выводов о ее стабильном состоянии. Популяция в урочище «Иваново поле» в Фёдоровском районе требует дополнительных наблюдений.

3. Окрестности утёса Степана Разина в Красноармейском районе не являются подходящими для успешной реинтродукции *C. wolgarica*. Низкая численность популяции в совокупности с отсутствием способности к самовозобновлению свидетельствуют об отсутствии потенциала данной популяции к дальнейшему развитию.

4. Популяции, созданные в 2020 г. в окр. пос. Солянский в Пугачевском районе и с. Новорязанка в Ершовском районе на июль 2024 г. находятся в удовлетворительном состоянии. Произрастающие на их территории реинтродукционные популяции являются стабильными. Требуется дополнительный мониторинг в связи с малым периодом наблюдений.

5. По результатам проведенных наблюдений Саратовская область является перспективным полигоном для реинтродукции *C. wolgarica*.

Список литературы

1. Тахтаджян А. Л. Редкие и исчезающие виды флоры СССР, нуждающиеся в охране. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1981. 264 с.
2. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии Российской Федерации № 320 от 23.05.2023. Об утверждении Перечня объектов растительного мира, занесенных в Красную книгу Российской Федерации, зарегистрированный Минюстом под № 74362 от 21 июля 2023 г. URL: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202307210008> (дата обращения: 11.11.2023).
3. Камелин Р. В., Федяева В. В. Майкараган волжский – *Calophaca wolgarica* (L. fil.) Fisch. ex DC. // Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. С. 225 – 226.
4. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 635 с.
5. Васильева Л. И. Род Майкараган – *Calophaca* Fisch. ex DC. // Флора европейской части СССР. Т. 6. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1987. С. 45–47.
6. Поляков А. К., Сулова Е. П., Нецветов М. В., Дацько А. М., Козлено Д. А., Лихацкая Е. Н. Биоэкологические особенности редких видов древесно-кустарниковых растений *ex situ* // Промышленная ботаника. 2010. Вып. 10. С. 71 – 76.
7. Середина М. М., Карасаева Т. А., Луценко Е. В. Микроклональное размножение майкарагана волжского // Вестник Удмуртского университета. Серия Биология, Науки о Земле. 2015. Т. 25, № 3. С. 35–40.



8. Баум О. О. Отчёт о ботанических исследованиях на правом берегу Волги между Казанью и Сарептой // Протоколы заседаний общества естествоиспытателей при Императорском Казанском университете. 1869–1870 гг. Казань, 1870. С. 65–73.
9. Борисова А. Г. Род *Calophaca* Fisch. – Майкараган // Флора Юго-Востока европейской части СССР. Вып. 5. М. ; Л. : Гос. изд-во с.-х. и колх.-коопер. лит-ры, 1931. 585 с.
10. Масленников А. В. *Calophaca wolgarica* (L. fil.) DC. – Майкараган волжский // Красная книга Ульяновской области / под ред. Е. А. Артемьевой, О. В. Бородина, М. А. Королькова, Н. С. Ракова. Ульяновск : Артишок, 2008. С. 203–204.
11. Сосудистые растения Самарской области : учеб. пособие / под ред. А. А. Устиновой, Н. С. Ильиной. Самара : ООО «ИПК Содружество», 2007. 400 с.
12. Ильина В. Н. Флора Бобовых южных районов Самарской области // Фиторазнообразии Восточной Европы. 2008. № 5. С. 131–137.
13. Постановление Правительства Оренбургской области от 16 апреля 2014 года № 229-п «О Красной книге Оренбургской области». URL: <https://redbook56.orenlib.ru/doc/postanovlenie-pravitelstva-orenburgskoj-oblasti-ot-16-04-2014--229-p.html> (дата обращения: 10.11.2023).
14. Денисов А. А., Пархоменко А. С., Шилова И. В., Гребенюк Л. В., Кашин А. С. Динамика демографической структуры и изменчивость некоторых морфологических параметров *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) при реинтродукции в Саратовскую область // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2021. Т. 21, вып. 3. С. 335–341. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-335-341>
15. Козловский Б. Л., Федоринова О. И. Перспективы введения в культуру *Calophaca wolgarica* (L. fil.) Fisch. в Ростове-на-Дону // Труды Томского государственного университета. Сер. Биологическая: Ботанические сады. Проблемы интродукции. 2010. Т. 274. С. 202–204.
16. Тищенко М. П. Онтогенез караганы древовидной (*Caragana arborescens* Lam.) // Онтогенетический атлас лекарственных растений : научное издание / под ред. Л. А. Жуковой. Т. IV. Йошкар-Ола : МарГУ, 2004. С. 37–43.
17. Гаврилова М. Н., Жукова Л. А., Закамская Е. С. Онтогенез дрока красильного (*Genista tinctoria* L.) // Онтогенетический атлас растений: научное издание / под ред. Л. А. Жуковой. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. V. С. 35–40.
18. Гаврилова М. Н., Жукова Л. А., Закамская Е. С. Онтогенез ракичника русского (*Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Klaskova) // Онтогенетический атлас растений : научное издание / под ред. Л. А. Жуковой. Йошкар-Ола : МарГУ, 2007. Т. V. С. 47–53.
19. Методы изучения ценопопуляций цветковых растений : учеб.-метод. пособие / сост. А. С. Кашин, Т. А. Крицкая, Н. А. Петрова, И. В. Шилова; СГУ им. Н. Г. Чернышевского. Саратов, 2015. 127 с.
20. Злобин Ю. А. Популяционная экология растений: современное состояние, точки роста: монография. Сумы : Универ. книга, 2009. 263 с.
21. Методика изучения популяций редких и ресурсных видов растений на охраняемых природных территориях Республики Башкортостан / под ред. М. М. Ишмуратовой. Уфа : Башк. энцикл., 2020. 276 с.
22. Кашин А. С., Петрова Н. А., Шилова И. В. Состояние ценопопуляций и морфологическая изменчивость *Tulipa gesneriana* L. на севере Нижнего Поволжья // Бот. журн. 2016. Т. 101, № 12. С. 1430–1465. <https://doi.org/10.1134/S0006813616120061>
23. Кашин А. С., Петрова Н. А., Шилова И. В. Особенности экологической стратегии *Tulipa gesneriana* L. (Liliaceae, Liliopsida) // Поволж. экол. журн. 2016. № 2. С. 209–221. <https://doi.org/10.18500/1684-7318-2016-2-209-221>
24. Богослов А. В., Кашин А. С., Шилова И. В., Крицкая Т. А., Пархоменко А. С., Гребенюк Л. В. Виталитетная структура и онтогенетическая стратегия *Delphinium litwinowii* (Ranunculaceae) // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 295–304. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-295-304>
25. Богослов А. В., Шилова И. В., Пархоменко А. С., Крицкая Т. А., Гребенюк Л. В., Кашин А. С. Состояние популяций видов *Delphinium* L. (Ranunculaceae, Magnoliopsida) в Нижнем Поволжье и прилегающих территориях // Поволж. экол. журн. 2020. № 3. С. 271–289. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2020-3-271-289>.
26. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М., Журнова Т. В. Стратегии жизни ценопопуляции *Sephalanthera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского государственного заповедника // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. Серия: Биология. 2005. № 1. С. 85–98.
27. Богослов А. В., Кашин А. С., Пархоменко А. С., Куликова Л. В., Шилова И. В., Князева А. К. Виталитетная структура популяций *Colchicum bulbocodium* subsp. *versicolor* (Colchicaceae, Liliopsida) в условиях Нижнего Поволжья // Поволж. экол. журн. 2021. № 2. С. 127–145. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2021-2-127-145>

References

1. Tahtadzhan A. L. *Redkie i ischezajushhie vidy flory SSSR, nuzhdajushchiesya v okhrane* [Rare and endangered species of flora of the USSR in need of protection]. Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nie, 1981. 264 p. (in Russian).
2. *Prikaz Ministerstva prirodnikh resursov i ekologii Rossijskoj Federatsii № 320 ot 23.05.2023. Ob utverzhdenii Perechnja obektov rastitel'nogo mira, zanesennykh v Krasnuju knigu Rossijskoj Federatsii, zaregistrirovannyi Minjustom pod № 74362 ot 21 ijulja 2023 g.* [Order



- of the Ministry of Natural Resources and Environment of the Russian Federation No. 320 dated 05/23/2023. On approval of the List of flora species listed in the Red Book of the Russian Federation, registered by the Ministry of Justice under No. 74362 dated July 21, 2023]. Available at: <http://publication.pravo.gov.ru/document/0001202307210008> (accessed November 11, 2023) (in Russian).
- Kamelin R. V., Fedjaeva V. V. *Calophaca wolgarica* (L. f. l.) Fisch. ex DC. In: *Krasnaja kniga Rossijskoj Federatsii (rastenija i griby)* [Red Book of the Russian Federation (plants and mushrooms)]. Moscow, KMK Scientific Press, 2008, pp. 225–226 (in Russian).
 - Maevsij P. F. *Flora srednej polosy evropejskoj chasti Rossii* [Flora of the central zone of the European part of Russia. 11th ed.]. Moscow, KMK Scientific Press, 2014. 635 p.
 - Vasil'eva L. I. Genus Maykaragan – *Calophaca* Fisch. ex DC. *Flora evropejskoj chasti SSSR. T. 6* [Flora of the European part of the USSR. Vol. 6]. Leningrad, Nauka, Leningr. otd-nie, 1987, pp. 45–47 (in Russian).
 - Poljakov A. K., Suslova E. P., Necvetov M. V., Dac'ko A. M., Kozleno D. A., Lihackaja E. N. Bioecological features of rare species of trees and shrubs *ex situ*. *Promyshlennaja botanika* [Industrial Botany], 2010, vol. 10, pp. 71–76. (in Russian).
 - Sereda M. M., Karasaeva T. A., Lucenko E. V. Micropropagation of *Calophaca wolgarica*. *Bulletin of Udmurt University. Series Biology, Earth Sciences*, 2015, vol. 25, no. 3, pp. 35–40 (in Russian).
 - Baum O. O. Report on botanical research on the right bank of the Volga between Kazan and Sarepta. In: *Protokoly zasedanij obshhestva estestvoispytatelej pri Imperatorskom Kazanskom universitete. 1869–1870 gg.* [Minutes of meetings of the Society of Naturalists at the Imperial Kazan University. 1869–1870]. Kazan', 1870, pp. 65–73 (in Russian).
 - Borisova A. G. Genus *Calophaca* Fisch. In: *Flora Jugovostoka evropejskoj chasti SSSR. Vyp. 5* [Flora of the South-East of the European part of the USSR. Iss. 5]. Moscow, Leningrad, Gos. izd-vo s.-kh. i kolkh.-kooper. lit-ry, 1931. 585 p. (in Russian).
 - Maslennikov A. V. *Calophaca wolgarica* (L. f. l.) DC. In: *Krasnaja kniga Ul'janovskoj oblasti (rastenija): v 2 t. Pod nauch. red. E. A. Artem'yevoj, O. V. Borodina, M. A. Korol'kova, N. S. Rakova* [E. A. Artem'yeva, O. V. Borodin, M. A. Korol'kov, N. S. Rakov, eds. Red Book of the Ulyanovsk Region (plants): in 2 vols]. Ulyanovsk, Artishok, 2008, pp. 203–204.
 - Sosudistye rastenija Samarskoj oblasti: ucheb. posobie. Pod red. A. A. Ustinovoy, N. S. Il'inoy* [Ustinova A. A., Il'ina N. S., eds. Vascular plants of the Samara region]. Samara, OOO "IPK Sodruzhestvo", 2007. 400 p.
 - Il'ina V. N. Flora of Legumes of the Southern Regions of the Samara Region. *Fitoraznoobrazie Vostochnoy Evropy* [Phytodiversity of Eastern Europe], 2008, no. 5, pp. 131–137.
 - Postanovlenie Pravitelstva Orenburgskoj oblasti ot 16 aprelya 2014 goda № 229-p «O Krasnoj knige Orenburgskoj oblasti»* [Resolution of the Government of the Orenburg Region dated April 16, 2014 No. 229-p "On the Red Book of the Orenburg Region"]. Available at: <https://redbook56.orenlib.ru/doc/postanovlenie-pravitelstva-orenburgskoj-oblasti-ot-16-04-2014-229-p.html> (accessed November 10, 2023) (in Russian).
 - Denisov A. A., Parkhomenko A. S., Shilova I. V., Grebenyuk L. V., Kashin A. S. Dynamics of the demographic structure and variability of some morphological parameters of *Calophaca wolgarica* (Fabaceae) during reintroduction to the Saratov region. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2021, vol. 21, iss. 3, pp. 335–341 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2021-21-3-335-341>
 - Kozlovskiy B. L., Fedorinova O. I. Prospects for introducing *Calophaca wolgarica* (L. fil.) Fisch. into culture in Rostov-on-Don. *Proceedings of Tomsk State University. Series: Biological: Botanical Gardens. Problems of Introduction*, 2010, vol. 274, pp. 202–204 (in Russian).
 - Tishhenko M. P. Ontogenesis of *Caragana arborescens* Lam. In: *Ontogeneticheskij atlas lekarstvennykh rastenij: Nauchnoe izdanie. Pod red. L. A. Zhukovoy. T. IV* [Zhukova L. A., ed. Ontogenetic Atlas of Plants: Scientific publication]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2004, vol. 4, pp. 37–43 (in Russian).
 - Gavrilova M. N., Zhukova L. A., Zakamskaja E. S. Ontogenesis of *Genista tinctoria* L. In: *Ontogeneticheskij atlas rastenij: Nauchnoe izdanie. Pod red. L. A. Zhukovoy. T. V.* [Zhukova L. A., ed. Ontogenetic Atlas of Plants: Scientific publication]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2007, vol. 5, pp. 35–40 (in Russian).
 - Gavrilova M. N., Zhukova L. A., Zakamskaja E. S. Ontogenesis of *Chamaecytisus ruthenicus* (Fisch. ex Woloszcz.) Klaskova. In: *Ontogeneticheskij atlas rastenij: Nauchnoe izdanie. Pod red. L. A. Zhukovoy* [Zhukova L. A., ed. Ontogenetic Atlas of Plants: Scientific publication]. Joshkar-Ola, Mari State University Publ., 2007, vol. 5, pp. 47–53 (in Russian).
 - Kashin A. S., Krickaja T. A., Petrova N. A., Shilova I. V., sost. *Metody izucheniya tsenopopulyatsiy tsvetkovykh* [Kashin A. S., Krickaja T. A., Petrova N. A., Shilova I. V., comps. Methods for studying cenopopulations of flowering plants]. Saratov, Saratov State University Publ., 2015. 127 p. (in Russian).
 - Zlobin Ju. A. *Populyatsionnaya ekologiya rasteniy: sovremennoe sostoyanie, tochki rosta* [Population Ecology of Plants: Current State, Growth Points]. Sumy, Universitetskaya kniga, 2009. 263 p. (in Russian).
 - Metodika izucheniya populyatsiy redkikh i resursnykh vidov rasteniy na okhranyaemykh prirodnykh territoriyakh Respubliki Bashkortostan. Pod red. M. M. Ishmuratovoy* [Ishmuratova M. M., ed. Methodology for studying populations of rare and resource plant species in protected natural areas of the Republic of Bashkortostan]. Ufa, Bashkirskaya entsiklopediya, 2020. 276 p. (in Russian).
 - Kashin A. S., Petrova N. A., Shilova I. V. The state of coenopopulations and morphological variability



- ity of *Tulipa gesneriana* L. in the north of the Lower Volga region. *Botanical Journal*, 2016, vol. 101, no. 12, pp. 1430–1465 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0006813616120061>
23. Kashin A. S., Petrova N. A., Shilova I. V. Features of the ecological strategy of *Tulipa gesneriana* L. (Liliaceae, Liliopsida). *Volga Region Ecology Journal*, 2016, no. 2, pp. 209–221. <https://doi.org/10.18500/1684-7318-2016-2-209-221>
24. Bogoslov A. V., Kashin A. S., Shilova I. V., Kritskaya T. A., Parhomenko A. S., Grebenyuk L. V. Vitality structure and ontogenetic strategy of *Delphinium litwinowii* (Ranunculaceae). *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 3, pp. 295–304. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-3-295-304>
25. Bogoslov A. V., Shilova I. V., Parhomenko A. S., Kritskaya T. A., Grebenyuk L. V., Kashin A. S. Population status of *Delphinium* L. species (Ranunculaceae, Magnoliopsida) in the Lower Volga region and adjacent territories. *Volga Region Ecological Journal*, 2020, no. 3, pp. 271–289 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2020-3-271-289>
26. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M., Zhirnova T. V. Life strategies of the cenopopulation *Cephalanthera rubra* (L.) Rich. on the territory of the Bashkir State Nature Reserve. *Bulletin Nizhny Novgorod University named after N. I. Lobachevsky. Series: Biology*, 2005, vol. 1, pp. 85–98 (in Russian).
27. Bogoslov A. V., Kashin A. S., Parhomenko A. S., Kulikova L. V., Shilova I. V., Knyazeva A. K. Vitality structure of *Colchicum bulbocodium* subsp. *versicolor* (Colchicaceae, Liliopsida) populations in the Lower Volga region. *Volga Region Ecological Journal*, 2021, no. 2, pp. 127–145 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2021-2-127-145>

Поступила в редакцию: 25.06.2024; одобрена после рецензирования 26.06.2024;
принята к публикации 28.06.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 25.06.2024; approved after reviewing 26.06.2024;
accepted for publication 28.06.2024; published 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 430–438

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 430–438

<https://ichbe.sgu.ru>

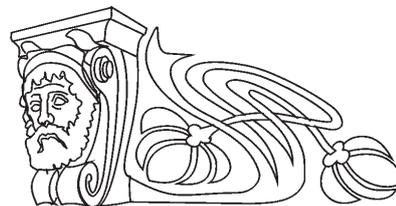
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-430-438>, EDN: NDTTBI

Научная статья

УДК 595.461

Филогеографическая характеристика скорпионов рода *Mesobuthus* Vachon, 1950

Н. М. Поверенный , В. В. Аникин



Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

Поверенный Никита Максимович, лаборант учебной лаборатории молекулярной биологии, nikitapov64@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9958-9342>

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор кафедры морфологии и экологии животных, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

Аннотация. Изучение зоогеографических характеристик в комплексе с использованием современных методов оценки филогенетических связей позволило детально рассмотреть филогеографическую структуру у скорпионов рода *Mesobuthus*. Для оценки филогенетических связей были использованы расшифрованные последовательности фрагмента гена COI, полученные коллективом авторов в совместных работах и депонированные в базе Genbank (NCBI). Ранее опубликованные результаты зоогеографических исследований, из-за недостатка данных по распространению видов этого рода, не в полной мере отображали зоогеографическую структуру рода *Mesobuthus*. В связи с этим были пересмотрены ранее типизированные ареалы некоторых видов рода *Mesobuthus*. Для этого были изучены экземпляры из коллекции Зоологического института РАН. Для установления зоогеографического положения рода *Mesobuthus* выбрано биогеографическое районирование Палеарктики, предложенное А. Ф. Емельяновым и В. А. Кривохатским. По результатам исследования, у рода *Mesobuthus*, с помощью филогенетического анализа, выделено пять видовых групп (*phillipsii*, *kirmanensis*, *eupeus*, *afghanus*, *thersites*). В ходе зоогеографического анализа выделено два кластера, состоящих из восьми элементарных фаун. Помимо этого, были выделены переходные зоны между северотурано-центральноазиатской и ирано-мекранской элементарными фаунами, а также между хорасано-гирканской и южнотурано-афганской элементарными фаунами. На основании полученных датировок было установлено, что у скорпионов рода *Mesobuthus* гипотетический центр происхождения совпадает с современным хронологическим центром – ирано-мекранской элементарной фауной. Филогенетические связи между пятью группами видов доказывают, что род *Mesobuthus* распространялся от ирано-мекранской элементарной фауны на север, формируя остальные элементарные фауны. Установлено, что основные процессы фауногенеза рода *Mesobuthus* приходятся на период от среднего миоцена до позднего плиоцена.

Ключевые слова: Палеарктика, зоогеография, ареал, *Mesobuthus*, фауна

Для цитирования: Поверенный Н. М., Аникин В. В. Филогеографическая характеристика скорпионов рода *Mesobuthus* Vachon, 1950 // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 430–438. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-430-438>, EDN: NDTTBI

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Phylogeographic characterization of scorpions of the genus *Mesobuthus* Vachon, 1950

N. M. Poverennyi , V. V. Anikin

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Nikita M. Poverennyi, nikitapov64@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9958-9342>

Vasilii V. Anikin, anikinvasiliiv@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>

Abstract. The study of zoogeographic characteristics in combination with the use of modern methods for assessing phylogenetic relationships allowed us to examine in detail the phylogeographic structure in scorpions of the genus *Mesobuthus*. In this work, to assess phylogenetic relationships, we used the decoded sequences of the COI gene fragment obtained by the team of authors in collaborative work and deposited in the Genbank database (NCBI). Previously published results of zoogeographic studies, due to the lack of data on the distribution of species of this genus, did not fully reflect the zoogeographic structure of the genus *Mesobuthus*. Therefore, the previously typified ranges of some species of the genus *Mesobuthus* were revised in this work. For this purpose, specimens from the collection of the Zoological Institute of the Russian Academy of Sciences were studied. To establish the zoogeographic position of the genus *Mesobuthus*, the biogeographic zoning of the Palaearctic, proposed by Emelyanov A. F. and Krivokhatsky V. A., was chosen. According to the results of the study, five species groups (*phillipsii*, *kirmanensis*, *eupeus*, *afghanus*, *thersites*) were identified in the genus *Mesobuthus* using phylogenetic analysis. The zoogeographic analysis identified two clusters consisting of



eight elemental faunas. In addition, transition zones between the North Central Asian and Iranian-Mekranian elemental faunas, as well as between the Khorasan-Girkan and South Turkana-Afghan elemental faunas were identified. In this study, based on the dates obtained, it was found that in scorpions of the genus *Mesobuthus*, the hypothetical center of origin coincides with the modern chorological center, which is the Iranian-Mekranian elemental fauna. Phylogenetic relationships between five groups of species prove that the genus *Mesobuthus* spread from the Iranian-Mekranian elemental fauna to the north, forming the other elemental faunas. Also, it is established that the main processes of *Mesobuthus* genus faunagenesis fall on the period from the middle Miocene to the late Pliocene.

Keywords: Palaearctic, zoogeography, range, *Mesobuthus*, fauna

For citation: Poverennyi N. M., Anikin V. V. Phylogeographic characterization of scorpions of the genus *Mesobuthus* Vachon, 1950. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 430–438 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-430-438>, EDN: NDTTBI

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Изучение филогенетических связей, а также особенностей зоогеографии скорпионов рода *Mesobuthus* дает возможность определить его филогеографическую структуру. Известно, что центром видового разнообразия рода *Mesobuthus* является ирано-туранская горно-пустынная провинция Палеарктики. В недавнем исследовании зоогеографических особенностей рода *Mesobuthus*, на основании собственных сборов и сборов, депонированных в зарубежных учреждениях, были установлены типы ареалов для каждого вида рода *Mesobuthus* [1]. Результаты не учитывали сборы, депонированные в коллекции Зоологического института РАН (Санкт-Петербург) (далее ЗИН РАН), являющейся одной из наиболее полных коллекций скорпионов мира. Поэтому ясно, что полученные результаты зоогеографического анализа некорректно отображали границы между выделенными зонами, в связи с этим оценки сходства между этими зонами были пересмотрены в настоящем исследовании. Помимо полученных результатов зоогеографического анализа, благодаря недавно расшифрованным последовательностям фрагментов генов COI, появилась возможность детально проанализировать филогенетические связи скорпионов рода *Mesobuthus*. Таким образом, комплекс полученных результатов делает возможным определение филогеографической структуры скорпионов рода *Mesobuthus*.

Материалы и методы

Для филогенетического анализа использовались фрагменты гена COI, амплифицированные с помощью праймеров HCO2198 и LCO1490 [2], депонированные в базе GenBank (NCBI): HM567337 – HM567343, HM567346 – HM567350, HM567352 – HM567356, HM567368, HM567370, HM567374 – HM5676, HM567380 – HM567383, HM567385 – HM567388, HM567390 – HM567393 [3]; AJ783574, AJ783576 – AJ783578, AJ783580 – AJ783585, AJ783587 – AJ783593, AJ783595 –

AJ783597, AJ783600, AJ550700, AJ550704 – AJ550709 [4, 5]; OM905075 – OM905103 [6]; PP439977-PP439979 (в печати). Филогенетическое дерево было построено с помощью BEAST 1.8.0. Расшифрованные генетические последовательности гена COI были выравнены в Vector NTI с параметрами по умолчанию. Выравнивание оценивалось визуально, а концы выравнивались вручную в Vector NTI. В качестве модели замещения использовалась модель Джукса – Кантора. Дерево строилось с помощью модели наилучшего соответствия Hasegawa – Kishino – Yano, позволяющей одновременно использовать дополнительные параметры, введенные в моделях Фельзенштейна и Кимуры, также учитывался параметр формы гамма-распределения неравномерности скорости накопления замен (HKY+G). Молекулярные часы калибровались с использованием средней априорной скорости (ucl.d.mean), установленной для скорпионов из семейства Buthidae на уровне 0,007 замен на сайт на миллион лет. Стандартное отклонение корректировалось так, чтобы 95%-ный интервал максимума плотности апостериорной вероятности (95% HPD) включал минимальные и максимальные показатели, ранее оцененные для COI (SD: 0,00146) у скорпионов [7, 8]. Для построения филогенетического древа в анализе в качестве статистического метода использовалась проверка максимального правдоподобия (ML). Полученное дерево консенсуса было визуализировано в Figtree 1.4.0 (рис. 1). Подобное дерево было сконструировано в коллективной ревизии рода [6]. В настоящем исследовании оно было изменено и дополнено недавно расшифрованными последовательностями.

Для зоогеографического анализа использовались данные из недавних исследований [1], а также данные из коллекционных сборов ЗИН РАН, депонированные в коллекции под номерами: 147, 149 – 150, 152 – 154, 156, 163, 166 – 167, 170 – 171, 249 (271), 258 – 261, 274 – 276, 278 (635), 279 – 300, 315 (265), 323 – 326, 333 – 334, 336 – 341, 373 – 386, 389 – 391, 409 – 416, 418 – 419, 433, 435 – 437, 598 – 599, 1127, 1132, 1139, 1301, 1305 – 1306, 1321, 1355 – 1357, 1512 – 1513.

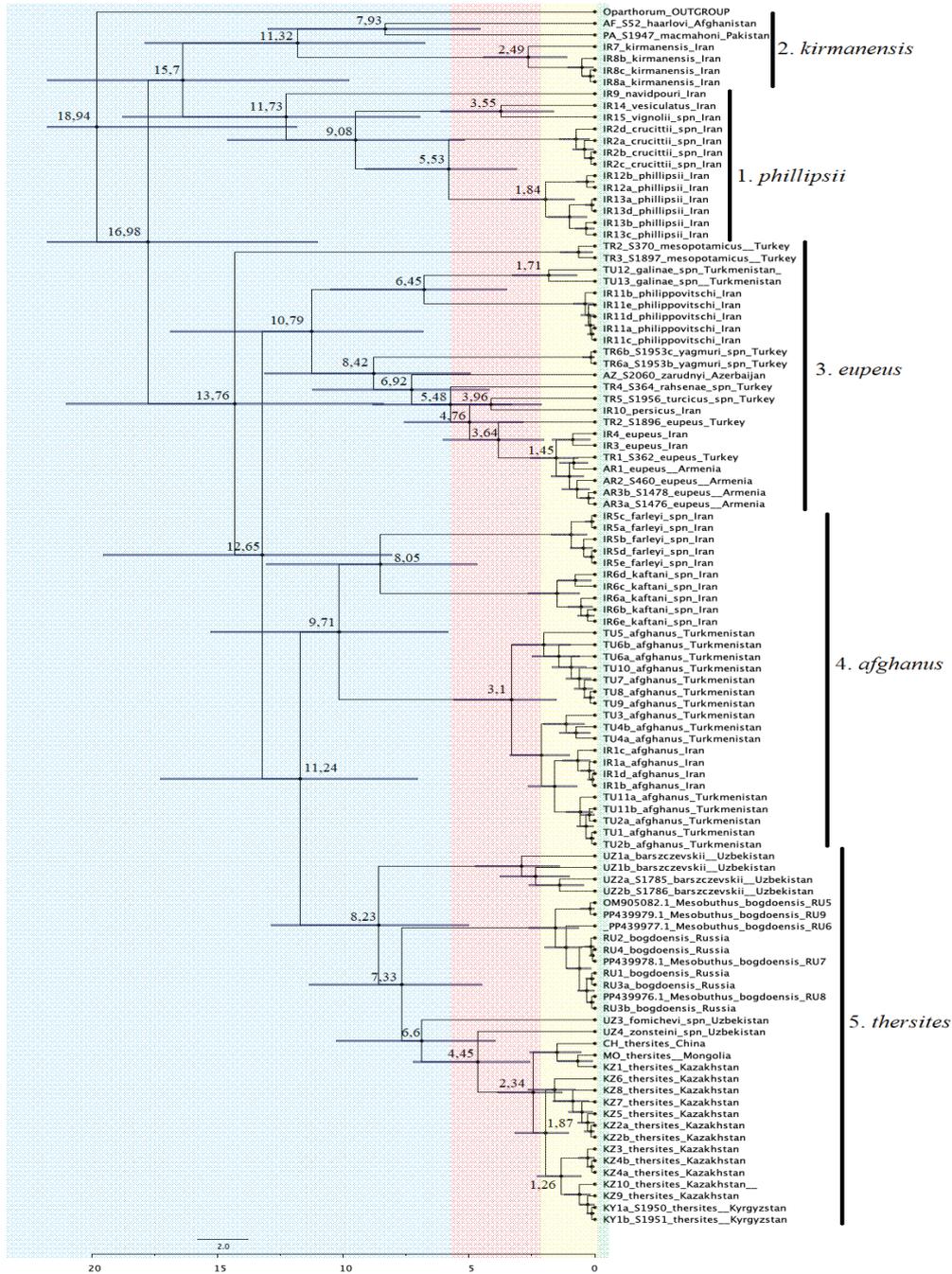


Рис. 1. Филогенетическое дерево скорпионов рода *Mesobuthus* на основе фрагмента гена COI. Цветами отмечены временные периоды: синим – миоцен, красным – плиоцен, желтым – плейстоцен, зеленым – голоцен (цвет онлайн)

Fig. 1. Phylogenetic tree of scorpions of the genus *Mesobuthus* based on the COI gene fragment. Colors indicate time periods: blue – Miocene, red – Pliocene, yellow – Pleistocene, green – Holocene (color online)

Для установления зоогеографического положения рода *Mesobuthus* выбрано биогеографическое районирование Палеарктики, предложенное сотрудниками ЗИН РАН для разных групп членистоногих [9, 10], так как апробированная система базируется на принципах климатиче-

ской зональности в сочетании с ландшафтными характеристиками, географией растительного покрова и животного мира [8]. Фауна провинций сравнивалась методом построения дендрограмм сходства на основе попарного коэффициента Чекановского, Серенса и Жаккара. Матрица 29



видов скорпионов по провинциям обрабатывалась с помощью компьютерной программы И. С. Плотникова (ЗИН РАН) для WIN-98, группирующей сходные фауны по среднему соседству по качественному (наличие или отсутствие вида в каждой провинции Палеарктики) признаку. Способ кластеризации на основе матриц оценок общности был единым для всех вариантов расчета.

Результаты и их обсуждение

Филогенетический анализ 25 видов скорпионов из рода *Mesobuthus* показал наличие четырех кластеров, представленных пятью видовыми группами (см. рис. 1).

Для более детального рассмотрения филогеографической структуры рода *Mesobuthus* была проведена оценка времени дивергенции (таблица).

Время дивергенции для видов рода *Mesobuthus*
Table. Divergence times for species of the genus *Mesobuthus*

Группа видов / Complex	Вид / Specie	Медианный возраст, млн лет назад / Median Stem Age, millions years ago (mya)	
		кроны / crown	ствола / stem
		[95% HPD]	
Phillipsii	<i>M. navidpourii</i>	Отсутствует / NA	11,73 [6,96–18,78]
Медианный возраст кроны, млн лет назад / Median crown age Mya: 11,73 [6,96–18,78]	<i>M. vesiculatus</i>	Отсутствует / NA	3,55 [1,64–6,12]
Медианный возраст ствола, млн лет назад / Median stem age, Mya: 15,7 [9,77–23,73]	<i>M. vignolii</i>	Отсутствует / NA	3,55 [1,64–6,12]
	<i>M. crucittii</i>	0,69 [0,21–1,41]	5,53 [3,1–9,13]
	<i>M. phillipsii</i>	1,84 [0,79–3,33]	5,53 [3,1–9,13]
Kirmanensis	<i>M. haarlovi</i>	Отсутствует / NA	7,93 [4,55–13,02]
Медианный возраст кроны, млн лет назад / Median crown age Mya: 11,32 [6,75–17,89]	<i>M. macmahoni</i>	Отсутствует / NA	7,93 [1,42–8,32]
Медианный возраст ствола, млн лет назад / Median stem age Mya: 15,7 [9,77–23,73]	<i>M. kirmanensis</i>	2,49 [0,67–5,26]	11,35 [6,75–17,89]
Eupeus	<i>M. mesopotamicus</i>	0,56 [0,09–1,36]	13,76 [8,41–21,04]
Медианный возраст кроны, млн лет назад / Median crown age Mya: 10,4 [6,82–16,89]	<i>M. philippovitschi</i>	0,34 [0,04–0,84]	6,45 [3,5–10,52]
Медианный возраст ствола, млн лет назад / Median stem age Mya: 12,02 [8,07–19,56]	<i>M. galinae</i>	1,71 [0,71–3,27]	6,45 [3,5–10,52]
	<i>M. yagmuri</i>	0,1 [0–0,49]	8,42 [4,95–13,13]
	<i>M. rahsenae</i>	Отсутствует / NA	5,48 [3,31–8,82]
	<i>M. zarudnyi</i>	Отсутствует / NA	6,92 [4,2–11,22]
	<i>M. turcicus</i>	Отсутствует / NA	3,96 [2,11–6,5]
	<i>M. periscus</i>	Отсутствует / NA	3,96 [2,11–6,5]
Afghanus	<i>M. kaftani</i>	1,41 [0,6–2,64]	8,05 [4,67–13,06]
Медианный возраст кроны, млн лет назад / Median crown age Mya: 9,71 [5,84–15,29]	<i>M. farleyi</i>	0,88 [0,31–1,73]	8,05 [4,67–13,06]
Медианный возраст ствола, млн лет назад / Median stem age Mya: 11,21 [7,04–17,89]	<i>M. afghanus</i>	3,1 [1,52–5,6]	9,71 [5,84–15,29]
Thersites	<i>M. barszczewskii</i>	2,78 [1,4–4,74]	8,23 [5,02–12,86]
Медианный возраст кроны, млн лет назад / Median crown age Mya: 8,31 [5,02–12,86]	<i>M. bodgoensis</i>	1,46 [0,64–2,6]	7,33 [4,49–11,37]
Медианный возраст ствола, млн лет назад / Median stem age Mya: 10,69 [7,04–17,89]	<i>M. fomichevi</i>	Отсутствует / NA	6,6 [3,95–10,29]
	<i>M. zonsteini</i>	Отсутствует / NA	4,45 [2,57–7,22]
	<i>M. thersites</i>	2,34 [1,29–3,87]	4,45 [2,57–7,22]



Первый кластер, время дивергенции которого составляет 15,7 млн лет назад, представлен двумя наиболее базальными видовыми группами *phillipsii* (1) и *kirmanensis* (2). Группа *phillipsii* включает в себя 5 видов, наиболее базальным из которых является вид *M. navidpouri* Kovařík et al., 2022 (Иран), отделившийся 11,73 млн лет назад. После группа *phillipsii* расходится на две подгруппы – 9,08 млн лет назад. Первая подгруппа представлена видами *M. vignolii* Kovařík et al., 2022 (Иран) и *M. vesiculatus* (Pocock, 1899) (Иран), с расхождением 3,55 млн лет назад. Вторая подгруппа представлена видами *M. crucittii* Kovařík et al., 2022 (Иран) и *M. phillipsii* (Pocock, 1889), с расхождением 5,53 млн лет назад между ними. Группа видов *kirmanensis*, включающая в себя три вида, расходится на две подгруппы 11,32 млн лет назад. Первая подгруппа представлена видом *M. kirmanensis* (Birula, 1900) (Иран). Вторая подгруппа включает в себя виды *M. macmahoni* (Pocock, 1900) (Пакистан) и *M. haarlovi* Vachon, 1958 (Афганистан), с расхождением 7,93 млн лет назад между ними.

Между первым и вторым кластерами отдельной ветвью, с расхождением 13,76 млн лет назад, представлен вид *M. mesopotamicus* (Penther, 1912) (Ирак, Сирия, Турция).

Второй кластер, время дивергенции которого датировано 12,65 млн лет назад, представлен видовой группой *eureus* (3), которая, в свою очередь, разделяется на две подгруппы с расхождением 10,79 млн лет назад. Первая подгруппа представлена видами *M. philippovitschi* (Birula, 1905) (Иран) и *M. galinae* Kovařík et al., 2022 (Туркмения), с расхождением 6,45 млн лет назад. Вторая подгруппа представлена шестью видами. Виды этой подгруппы распределены по времени дивергенции в следующем хронологическом порядке: *M. yagmuri* Kovařík et al., 2022 (Турция) – 8,42 млн лет назад, *M. zarudnyi* Novruzov et al., 2022 (Азербайджан) – 6,92 млн лет назад, *M. rahse-nae* Kovařík et al., 2022 (Турция) – 5,48 млн лет назад. После данная группа разделяется на две подгруппы, с расхождением 4,76 млн лет назад между ними. Первая подгруппа представлена видами *M. turcicus* Kovařík et al., 2022 (Турция), *M. persicus* (Pocock, 1899) (Иран), которые, в свою очередь, разделяются между собой 3,96 млн лет назад. Вторая подгруппа представлена видом *M. eureus* (C. L. Koch, 1839) (Армения, Азербайджан, Грузия, Иран, Турция).

Третий кластер представлен видовой группой *afghanus* (4), четвертый кластер представлен

группой видов *thersites* (5), время дивергенции между ними составляет 11,24 млн лет назад. Видовая группа *afghanus* расходится на две большие подгруппы 9,71 млн лет назад. Первая подгруппа представлена видом *M. afghanus* (Pocock, 1889) (Афганистан, Иран, Туркменистан). Вторая подгруппа разделяется на виды *M. farley* Kovařík et al., 2022 (Иран) и *M. kaftani* Kovařík et al., 2022 (Иран), с расхождением 8,05 млн лет назад между ними.

Четвертый кластер представлен видовой группой *thersites*. Наиболее базальным, для этой видовой группы, является вид *M. barszczewskii* (Birula, 1904) (Узбекистан), его расхождение от остальных видов датируется 8,23 млн лет назад. После группа разделяется на две подгруппы. Одна из которых, наиболее древняя, представлена видом *M. bogdoensis* (Birula, 1896) (Россия, Казахстан), с расхождением 7,33 млн лет назад. Вторая подгруппа представлена тремя видами: *M. fomichevi* Kovařík et al., 2022 (Узбекистан, Таджикистан) (расхождение 6,6 млн лет назад), *M. zonsteini* Kovařík et al., 2022 (Узбекистан) (расхождение 4,45 млн лет назад), а также группирующимся отдельно от остальных видом *M. thersites* (C. L. Koch, 1839) (Китай, Казахстан, Кыргызстан) с расхождением 2,34 млн лет назад (см. рис. 1).

Зоогеографический анализ рода *Mesobuthus* проводился на основе полученных данных из коллекции ЗИН РАН, также использовались ранее опубликованные нами сведения по типам ареалов видов рода. По результатам изучения коллекционных сборов пересмотрены ранее типы ареалов для некоторых видов рода *Mesobuthus*: *M. afghanus* – ирано-афгано-хорасанский-южнотуранский горный; *M. eureus* – гиркано-евскино-армянско-куроараксинский; *M. galinae* – хорасанский; *M. phillipsii* – сумерийско-мекрано-ирано-загросский горный.

По общим данным зоогеографических характеристик рода *Mesobuthus* была построена генерализированная дендрограмма распределения видов по провинциям. Сравнение провинциальных фаун по видовому составу позволило сгруппировать провинции в кластеры по принципу наибольшего фаунистического сходства, выраженного в процентах. Анализ показал наличие двух кластеров: первый – ирано-туранский кластер состоит из южного субкластера, представленного переднеазиатско-сумерийской (PS) (10–20%), ирано-мекранской (IM) (20–30%), синдской (SI) (0–10%) элементарными фаунами,



а также северного субкластера, представленного хорасано-гирканской (HG) (30–40%), южнотурано-афганской (YA) (10–20%) и куроараксинско-евскинской (KE) (40–50%) элементарными фаунами; второй – скифско-тяньшанский

кластер состоит из южного субкластера, представленного северотурано-центральноазиатской (ST) (20–30%) элементарной фауной и северного субкластера, представленного казахстанской (KZ) элементарной фауной (10–20%) (рис. 2).

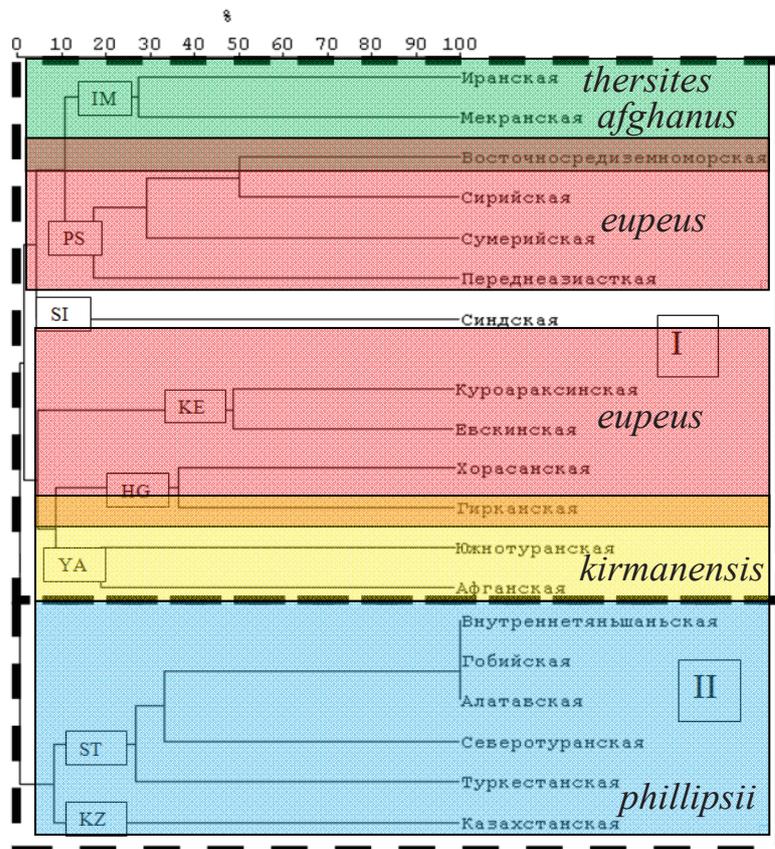


Рис. 2. Дендрограмма фаунистического сходства провинций Палеарктики и его соответствия филогенетическим комплексам для 29 видов скорпионов рода *Mesobuthus*. Пунктиром выделены два основных кластера: I–II. Буквами отмечены зоогеографические провинциальные группы. Филогенетические видовые группы, а также отдельные виды, отмечены цветами: зеленый – *phillipsii* и *kirmanensis*, красный – *eupeus*, желтый – *afghanus*, синий – *thersites*, коричневый – переходная зона между ирано-мекранской (IM) и переднеазиатско-сумерийской (PS) элементарными фаунами, оранжевый – переходная зона между хорасано-гирканской (HG) и южнотурано-афганской (YA) элементарными фаунами (цвет онлайн)

Fig. 2. Dendrogram of faunal similarity of Palaeartic provinces and its correspondence to phylogenetic complexes for 29 species of scorpions of the genus *Mesobuthus*. Two main clusters are marked by dotted lines: I–II. Letters indicate zoogeographic provincial groups. Phylogenetic species groups, as well as individual species, are marked with colors: green – *phillipsii* and *kirmanensis*, red – *eupeus*, yellow – *afghanus*, blue – *thersites*, brown – transition zone between Iranian-Mekranian (IM) and Fore-Asian-Sumerian (PS) elementary faunas, orange – transition zone between Khorasan-Hyrkanian (HG) and South Turanian-Afghanian (YA) elementary faunas (color online)

Результаты комплексного анализа филогенетических связей и зоогеографических особенностей рода *Mesobuthus* демонстрируют соответствие между филогенетическими

видовыми группами и выделенными элементарными фаунами. Установлено, что видовые группы *phillipsii* и *kirmanensis* соответствуют ирано-мекранской (IM) элементарной фауне



южного субкластера ирано-туранского кластера (I). Видовая группа *eureus* преимущественно соответствует северному субкластеру ирано-туранского кластера (I), а именно куроараксинско-евскинской (KE), хорасано-гирканской (HG) элементарным фаунам, а также восточной части южного субкластера – переднеазиатско-сумерийской (PS) элементарной фауне. Видовая группа *afghanus* преимущественно соответ-

ствует южнотурано-афганской (YA) элементарной фауне северного субкластера ирано-туранского кластера (I), за исключением вида *M. farley*, относящегося к хорасано-гирканской элементарной фауне. Видовая группа *thersites* соответствует северотурано-центральноазиатской (ST) и казахстанской (KZ) элементарным фаунам скифско-тяньшанского кластера (II) (см. рис. 2).

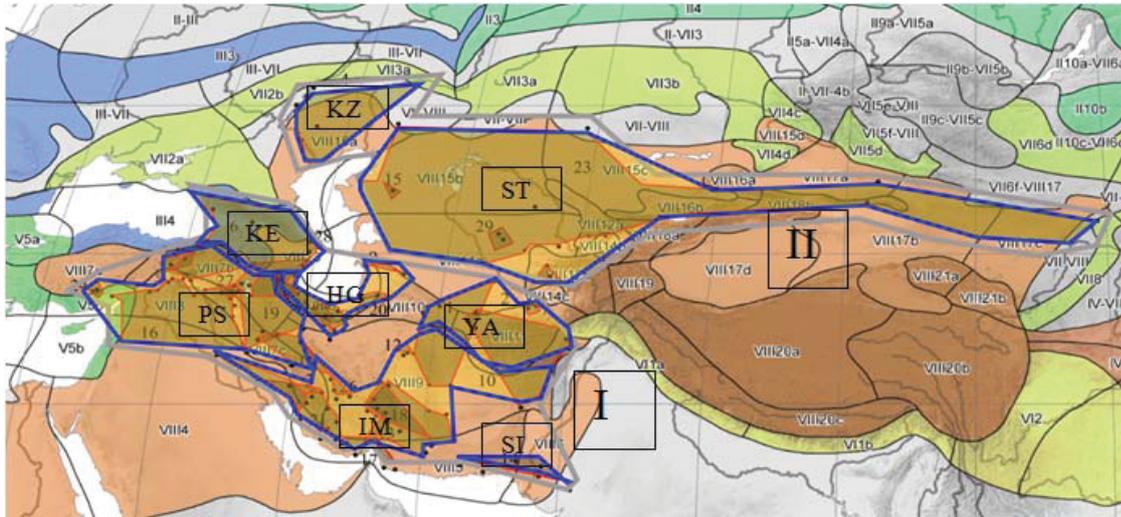


Рис. 3. Элементарные фауны скорпионов рода *Mesobuthus*. Серой линией обозначены два кластера видовых ареалов: I – ирано-туранский и II – скифско-тяньшанский, красной линией отмечены границы ареалов видов *Mesobuthus*, синей линией обозначены элементарные фауны (цвет онлайн)

Fig. 3. Elemental faunas of scorpions of the genus *Mesobuthus*. The gray line indicates two clusters of species ranges: I – Iranian-Turanian and II – Scythian-Tianshanian, the red line marks the boundaries of *Mesobuthus* species ranges, blue line indicates elementary faunas (color online)

Границы ареалов видов рода *Mesobuthus*, элементарные фауны, а также выделенные кластеры были отображены на карте зоогеографических выделов Палеарктики (рис. 3).

Предположительно, видовые группы *phillipsii* и *kirmanensis* являются наиболее базальными для этого рода. На это указывают как данные результаты, так и предыдущие результаты исследований филогенетических связей рода *Mesobuthus* [6]. В данном случае, по результатам филогенетического анализа, два этих комплекса представлены в одном кластере на дереве. Эти видовые группы соответствуют современному хорологическому центру рода *Mesobuthus* – ирано-мекранской элементарной фауне. Также подтверждено, что вид *M. bogdoensis* является наиболее обособленным видом рода *Mesobuthus* и представляет собой палеокаспийский реликт. По результатам исследования были выявлены близкородственные виды между филогенетиче-

скими видовыми группами, предки которых, в свою очередь, могут соответствовать переходным зонам выделенных элементарных фаун. Так, например, вид *M. mesopotamicus*, относящийся к видовой группе *eureus*, является близкородственным видовой группе *kirmanensis*. Этот вид относится к переднеазиатско-сумерийской (PS) элементарной фауне, но, вероятно, его близкого предка можно обнаружить и в переходной зоне, близкой к ирано-мекранской (IM) элементарной фауне, соответствующей видовой группе *kirmanensis*. В свою очередь, вид *M. farley*, относящийся к видовой группе *afghanus*, является одним из наиболее близкородственных таксонов к видовой группе *eureus*. Вид *M. farley* относится к хорасано-гирканской (HG) элементарной фауне, но, предположительно, его близкого предка можно обнаружить в переходной зоне, близкой к южнотурано-афганской (YA) элементарной фауне, соответствующей видовой группе *afghanus*.



Заключение

На основании полученных данных можно предположить, что род *Mesobuthus* распространялся от гипотетического центра происхождения – ирано-мекранской элементарной фауны на север, формируя переднеазиатско-сумерийскую (PS) и хорасано-гирканскую (HG) элементарные фауны в середине миоцена, от них, в период от позднего миоцена до плейстоцена, формировалась куроараксинско-евская (KE) элементарная фауна. Практически параллельно с хорасано-гирканской (HG) элементарной фауной формировалась южнотурано-афганская (YA) элементарная фауна. Таким образом, был сформирован северный субкластер ирано-туранского кластера, с базальной хорасано-гирканской (HG) элементарной фауной для него. Северный кластер формировался в позднем миоцене, от южнотурано-афганской (YA) элементарной фауны, в котором раньше остальных (от позднего миоцена до позднего плиоцена) сформировалась казахстанская (KZ) элементарная фауна. Наиболее «молодой» в этом кластере является северотурано-центральноазиатская (ST) элементарная фауна, представленная преимущественно широко распространенным видом *M. thersites*. Основные процессы образования северотурано-центральноазиатской элементарной фауны приходится на период от позднего плиоцена до позднего плейстоцена.

По результатам исследования ясно, что распространение рода *Mesobuthus* связано с трансгрессиями и регрессиями морей в различные временные периоды. У большинства видов рода отмечается приуроченность к возвышенностям, что свидетельствует о сохранности данных популяций за счет их обитания в рифугиумах. Это подтверждается совместным обитанием на одной территории с другими реликтовыми животными, например, совместное обитание вида *M. bogodensis* и *Alsophylax pipiens* (Pallas, 1827) (пискливый геккончик) на горе Большое Богдо в Богдинско-Баскунчакском заповеднике (Астраханская обл., Россия). Скорпионам рода *Mesobuthus* присуща низкая скорость расселения, а также для них характерен аллопатрический тип видообразования, симпатрия для этого рода не выявлена.

Список литературы

1. Поверенный Н. М. Зоогеографическая характеристика скорпионов рода *Mesobuthus* (Vachon, 1950) Пале-

арктики // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов, 2023. Вып. 20. С. 11–34.

2. Folmer O., Black M., Hoeh W., Lutz R., Vrijenhoek R. DNA primers for amplification of mitochondrial cytochrome c oxidase subunit 1 from diverse metazoan invertebrates // *Molecular Marine Biology and Biotechnology*. 1994. Vol. 3, № 5. P. 294–299.
3. Mirshamsi O. Phylogenetic relationships of *Mesobuthus eupeus* (C. L. Koch, 1839) inferred from COI sequences (Scorpiones: Buthidae) // *Journal of Natural History*. 2010. Vol. 44 (47). P. 2851–2872.
4. Gantenbein B., Fet V., Gromov A. The first DNA phylogeny of four species of *Mesobuthus* Vachon, 1950 (Scorpiones: Buthidae) from Eurasia // *Journal of Arachnology*. 2003. Vol. 31. P. 412–420.
5. Gantenbein B. Evidence for recombination in scorpion mitochondrial DNA (Scorpiones: Buthidae) // *Proceedings of the Royal Society. Biological Sciences*. 2005. Vol. 272 (1564). P. 697–704.
6. Kovařík F., Fet V., Gantenbein B., Graham M. R., Yağmur E. A., Štáhlavský F., Poverennyi N. M., Novruzov N. E. A revision of the genus *Mesobuthus* Vachon, 1950, with a description of 14 new species (Scorpiones: Buthidae) // *Euscorpius*. 2022. № 348. P. 1–189.
7. Bryson R. W., Prendini L., Savary W. E., Pearman P. B. Caves as microrefugia: Pleistocene phylogeography of the troglomorphic North American scorpion *Pseudouroctonus reddelli* // *BMC Evolutionary Biology*. 2014. Vol. 14, № 1. P. 1–17.
8. Graham M. R., Wood D. A., Henault J. A., Valois Z. J., Cushing P. E. Ancient lakes, Pleistocene climates and river avulsions structure the phylogeography of a large but little-known rock scorpion from the Mojave and Sonoran deserts // *Biological Journal of the Linnean Society*. 2017. Vol. 122, № 1. P. 133–146.
9. Емельянов А. Ф. Предложения по классификации и номенклатуре ареалов // *Энтомологическое обозрение*. 1974. Т. 53, вып. 3. С. 497–522.
10. Кривохатский В. А. Зоогеография муравьиных львов Палеарктики (Neuroptera, Mymecleontidae): доклад на пятьдесят первом ежегодном чтении памяти Н. А. Холодковского, 3 апреля 1998 г. СПб.: Зоол. ин-т РАН, 1998. 90 с.

References

1. Povernnyi N. M. Zoogeographical characterization of scorpions of the genus *Mesobuthus* (Vachon, 1950) of Palaearctic. *Entomological and Parasitological Studies in the Volga Region*. Saratov, 2023, vol. 20, pp. 11–34 (in Russian).
2. Folmer O., Black M., Hoeh W., Lutz R., Vrijenhoek R. DNA primers for amplification of mitochondrial cytochrome c oxidase subunit 1 from diverse metazoan invertebrates. *Molecular Marine Biology and Biotechnology*, 1994, vol. 3, no. 5, pp. 294–299.
3. Mirshamsi O. Phylogenetic relationships of *Mesobuthus eupeus* (C. L. Koch, 1839) inferred from COI



- sequences (Scorpiones: Buthidae). *Journal of Natural History*, 2010, vol. 44 (47), pp. 2851–2872.
4. Gantenbein B., Fet V., Gromov A. The first DNA phylogeny of four species of *Mesobuthus* Vachon, 1950 (Scorpiones: Buthidae) from Eurasia. *Journal of Arachnology*, 2003, vol. 31, pp. 412–420.
 5. Gantenbein B. Evidence for recombination in scorpion mitochondrial DNA (Scorpiones: Buthidae). *Proceedings of the Royal Society. Biological Sciences*, 2005, vol. 272 (1564), pp. 697–704.
 6. Kovařík F., Fet V., Gantenbein B., Graham M. R., Yağmur E. A., Štáhlavský F., Poverennyi N. M., Novruzov N. E. A revision of the genus *Mesobuthus* Vachon, 1950, with a description of 14 new species (Scorpiones: Buthidae). *Euscorpius*, 2022, vol. 348, pp. 1–189.
 7. Bryson R. W., Prendini L., Savary W. E., Pearman P. B. Caves as microrefugia: Pleistocene phylogeography of the troglomorphic North American scorpion *Pseudouroctonus reddelli*. *BMC Evolutionary Biology*, 2014, vol. 14, no. 1, pp. 1–17.
 8. Graham M. R., Wood D. A., Henault J. A., Valois Z. J., Cushing P. E. Ancient lakes, Pleistocene climates and river avulsions structure the phylogeography of a large but little-known rock scorpion from the Mojave and Sonoran deserts. *Biological Journal of the Linnean Society*, 2017, vol. 122, no. 1, pp. 133–146.
 9. Emelyanov A. F. Proposals on classification and nomenclature of habitats. *Entomological Review*, 1974, vol. 53, iss. 3, pp. 497–522 (in Russian).
 10. Krivokhatsky V. A. *Zoogeography of ant lions of the Palearctic (Neuroptera, Myrmeleontidae): Report at the fifty-first annual reading in memory of N. A. Kholodkovsky. April 3, 1998*. St. Petersburg. Zoological Institute of Russian Academy of Sciences Publ., 1998. 90 p. (in Russian).

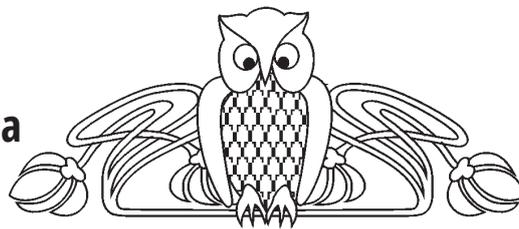
Поступила в редакцию: 08.05.2024; одобрена после рецензирования 10.05.2024;
принята к публикации 15.05.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 08.05.2024; approved after reviewing 10.05.2024;
accepted for publication 15.05.2024; published 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 439–447
Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 439–447
<https://ichbe.sgu.ru> <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-439-447>, EDN: OGFMTF

Научная статья
УДК 57.089.62:612.83:616-001.32

Фотостимуляция как метод терапии контузии спинного мозга во время сна и бодрствования



О. В. Семячкина-Глушковская, Е. И. Саранцева, Т. Д. Искра ✉

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Россия, 410012, г. Саратов ул. Астраханская, д. 83

Семячкина-Глушковская Оксана Валерьевна, доктор биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, gluchkovskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-7513>

Саранцева Елена Ивановна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, sophora68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3507-7708>

Искра Татьяна Дмитриевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, tata-isk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1895-8159>

Аннотация. Травматические повреждения спинного мозга – одна из наиболее сложных и актуальных проблем современной медицины, характеризуется значительным количеством тяжелых последствий и осложнений, развитием травматической болезни спинного мозга со сложным комплексом нарушений структуры и функций, приводящих к стойким эндокринным сдвигам и изменениям во внутренних органах, ограничению двигательной активности и самообслуживания, потере контроля тазовых функций, чрезвычайно высокому уровню социальной и психологической дезадаптации пациентов, а также высокой степенью летальности. Учитывая тот факт, что лимфодренажные процессы в головном мозге активируются во время сна, исследование было направлено на сравнение эффектов фототерапии поврежденного спинного мозга у мышей, получающих лечение во время сна и бодрствования. Фотобиомодуляционная терапия применялась как противовоспалительное и неинвазивное лечение с минимальными побочными эффектами. В ходе проведенных исследований было установлено наличие лимфатических структур в тканях спинного мозга у животных. В ряде фототерапевтических эффектов во время сна отмечалось улучшение морфологических показателей тканей спинного мозга и активация в них лимфодренажных процессов.

Ключевые слова: спинной мозг, дренажные процессы, фотостимуляция, травматические повреждения спинного мозга, лимфатическая система

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 24-45-00010.

Для цитирования: Семячкина-Глушковская О. В., Саранцева Е. И., Искра Т. Д. Фотостимуляция как метод терапии контузии спинного мозга во время сна и бодрствования // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 439–447. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-439-447>, EDN: OGFMTF

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Photostimulation as a therapy method for spinal cord contusion while asleep and awake

О. В. Semyachkina-Glushkovskaya, E. I. Saranceva, T. D. Iskra ✉

Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia

Oksana V. Semyachkina-Glushkovskaya, gluchkovskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6753-7513>

Elena I. Saranceva, sophora68@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3507-7708>

Tatiana D. Iskra, tata-isk@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1895-8159>

Abstract. Traumatic spinal cord injury is one of the most complex problems in modern medicine, characterized by a significant number of severe consequences and complications, development of traumatic spinal cord disease with a complex of structural and functional disorders leading to limited self-care and mobility, persistent endocrine shifts and changes in internal organs and systems, loss of control of pelvic functions, high mortality rates, and an extremely high level of social and psychological maladaptation of patients. Taking into account the fact that lymphatic drainage processes in the brain are activated during sleep, attention was given to comparing the effects of phototherapy



of injured spinal cord in mice receiving treatment while asleep or awake. Photobiomodulation therapy was used as an anti-inflammatory and non-invasive treatment with minimal side effects. In the course of the study we established the presence of lymphatic structures in the animals' spinal cord tissues. In a number of phototherapeutic effects during sleep we observed the following: improvement of morphological parameters of spinal cord tissues and activation of lymphatic drainage processes in the spinal cord.

Keywords: spinal cord, drainage processes, photostimulation, traumatic spinal cord injuries, lymphatic system

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation, project No. 24-45-00010.

For citation: Semyachkina-Glushkovskaya O. V., Saranceva E. I., Iskra T. D. Photostimulation as a therapy method for spinal cord contusion while asleep and awake. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 439–447 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-439-447>, EDN: OGFMTF

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

Вопросы оказания специализированной помощи пациентам с повреждениями позвоночника и спинного мозга сохраняют свою медицинскую и социальную актуальность на протяжении последних десятилетий, что связано с тяжестью полученных травм, сложностями диагностики и лечения пострадавших, значительными показателями смертельных случаев и степени инвалидизации [1].

В многочисленных научных исследованиях показано, что низкоинтенсивное лазерное излучение при взаимодействии с живой тканью вызывает комплекс положительных патогенетических воздействий, таких как повышение белкового клеточного обмена, увеличение транспорта кислорода, стимуляцию активности ферментов антиоксидантной защиты и ингибирование процессов перекисного окисления липидов. Эти механизмы реализуются во всех живых клетках и тканях в любых стрессовых, в том числе послеоперационных, ситуациях, когда имеется недостаток энергии, необходимой для нормального осуществления фотохимических процессов [2].

Фотобиомодуляционная терапия (ФБМ-терапия) характеризуется минимальными побочными эффектами, оказывает противовоспалительное воздействие. Однако все еще недостаточно данных о применении ФБМ в качестве альтернативы стероидной терапии после травматических повреждений спинного мозга (ТПСМ) у людей, но есть несколько исследований на животных, поддерживающих использование ФБМ-терапии при ТПСМ [3, 4]. ФБМ способна уменьшать боль и улучшать функциональную дееспособность благодаря анальгезирующему и противовоспалительному эффектам, расслаблению мышц, заживлению тканей и стимуляции миграции и пролиферации клеток. Механизм действия ФБМ основан на поглощении света фоторецепторами

в митохондриях (цитохром-с-оксидаза), что ускоряет транспорт электронов, увеличивает синтез АТФ и модулирует различные факторы транскрипции.

Показательной моделью для изучения эффектов фототерапии в отношении регенерации тканей центральной нервной системы является контузионная травма спинного мозга у мышей. Выбор данного эффекта связан с тем, что повреждение спинного мозга зачастую приводит к инвалидности и характеризуется высокой смертностью в связи с лимитированными методами терапии, активизирующей регенерацию тканей [1, 2]. Действительно, несмотря на разработку и внедрение в клиническую практику алгоритмов обследования, современных методов реанимации и анестезиологического обеспечения, а также усовершенствование хирургических методик лечения, показатели летальности в разных медицинских организациях сохраняются на уровне до 45,6 % [1, 2].

В спинном мозге мышей недавно (2017) были открыты менингеальные лимфатические сосуды (МЛС) [5]. Более ранние работы указывают на существование лимфатических механизмов дренажных процессов в тканях спинного мозга у макак [6, 7]. На основе этих фактов была выдвинута новая гипотеза о фотостимуляции регенеративных процессов спинного мозга с помощью лимфатической системы после контузионной травмы как нового направления в терапии. Учитывая тот факт, что лимфодренажные процессы в головном мозге активируются во время сна [8–11], исследования были направлены на сравнение эффектов фототерапии поврежденного спинного мозга у мышей, получающих лечение во время сна и бодрствования. Процессы лимфадренажа обычно исследуют с применением гистологического и конфокального анализа до и после контузионной травмы на фоне фототерапии во сне и бодрствовании.



Несмотря на то что сведения о предстательстве лимфатических сосудов в тканях спинного мозга у мышей описаны в литературе достаточно хорошо, малоизученным остается детальное понимание механизмов фототерапевтических эффектов в норме и после контузионной травмы позвоночника и спинного мозга. Поэтому целью настоящей работы являлась разработка технологии фототерапии (ФТ) контузионной травмы спинного мозга у мышей под электроэнцефалографическим контролем (ЭЭГ-контролем).

Материалы и методы

Работа была выполнена на базе кафедры физиологии человека и животных биологического факультета, лаборатории умного сна СГУ им. Н. Г. Чернышевского.

Для исследований использовались самцы мышей BALB/c (20–25 г). Животные содержались в стандартных условиях вивария научного медицинского центра ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского» при температуре 25 ± 2 °С, 55% влажности и 12/12 часовом цикле свет/темнота. Экспериментальные протоколы утверждены локальной этической комиссией (Приказ 35-В от 11.03.2022 г.) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского».

Для проведения эксперимента было отобрано 40 животных, которые были разделены на следующие группы:

- 1) здоровые мыши без повреждения спинного мозга, $n = 10$ (контрольная группа);
- 2) мыши с контузионной травмой спинного мозга без фототерапии, $n = 10$;
- 3) мыши с контузионной травмой спинного мозга, получающие 7-дневный курс фототерапии во сне, $n = 10$;
- 4) мыши после контузионной травмой спинного мозга, получающие 7-дневный курс фототерапии в бодрствовании, $n = 10$.

Анестезию проводили путем внутрибрюшинного введения ксиланита (0.1 мл, НИТРА-ФАРМ ООО, Россия) и золетила (0,1 мл на 100 г веса животного). С помощью бормашины (Foredom, Россия) в черепе животного в области височных костей закрепляли серебряные винты. На носу животного крепили датчик регистрации ЭЭГ. Ламинэктомия была выполнена на позвонках Т9–11, спинной мозг повреждали в области

T10 с помощью металлического стержня. После травматизации спинного мозга на мышцы и кожу накладывали хирургические швы, швы обрабатывали раствором 1% бриллиантового зеленого (ООО «Женел Трейд», Россия).

После проведения контузионной травмы использовали фототерапию под контролем ЭЭГ. На 3-й день травмы к магнитной фотопластине подсоединяли светодиод для последующей фотобиомодуляции. Для ФТ использовали светодиод с длиной волны 1050 нм с выходной мощностью 50 мВт. Для управления драйвером светодиода применяли широтно-импульсную модуляцию (ШИМ). Использовалась 10% скважность ШИМ, что при 17-минутном (1036 с) облучении обеспечивало дозу в 50 Дж.

В последующие 7 дней проводили автоматизированную фототерапию под ЭЭГ-контролем во время сна и бодрствования согласно следующей схеме: 17 мин – лазерное излучение, 5 мин – пауза, 17 мин – лазерное излучение, 5 мин – пауза, 17 мин – лазерное излучение. Общее время воздействия составило 61 мин. На 7-й день фотолечения для изучения лимфодренажной функции спинного мозга вводили 5 мкл 1% раствора FITC-декстрана в большую мозговую цистерну. Краситель был введен всем группам животных. Далее мозг извлекали и фиксировали в забуференном формалине 10% и далее в парафине. Оценку состояния тканей осуществляли с применением медицинского микровизора (μ Vizo-103, Lomo, Россия).

Для изучения состояния гематоэнцефалического барьера (ГЭБ) после контузионной травмы спинного мозга мышей использовали краситель *Evans Blue*. В конце исследований мыши подвергались эвтаназии, после чего выделялся травмированный участок спинного мозга. Далее проводился иммуногистохимический (ИГХ) анализ для изучения состояния гематоэнцефалического барьера после контузионной травмы спинного мозга согласно стандартному ИГХ-протоколу с соответствующими первичными и вторичными антителами.

Результаты и их обсуждение

Поиск лимфатических сосудов в центральной нервной системе (ЦНС) является главным объектом в решении важного вопроса понимания структур, которые выполняют функцию дренажа и выведения из нее токсинов. В пионерских исследованиях были обнаружены



лимфатические капилляры в тканях головного мозга, экспрессирующие белки характерные для лимфатического эндотелия [12].

Эти пилотные результаты явились основой для изучения наличия лимфососудов в тканях спинного мозга животных для более детального понимания механизмов фототерапевтических эффектов. На первом этапе

эксперимента конфокальный и иммуногистохимический анализ не выявил наличия лимфатических структур в тканях неповрежденного спинного мозга мышей. Однако в условиях развития контузионной травмы спинного мозга через 3 ч после воздействия были обнаружены LYVE-1-позитивные лимфатические структуры (рис. 1).

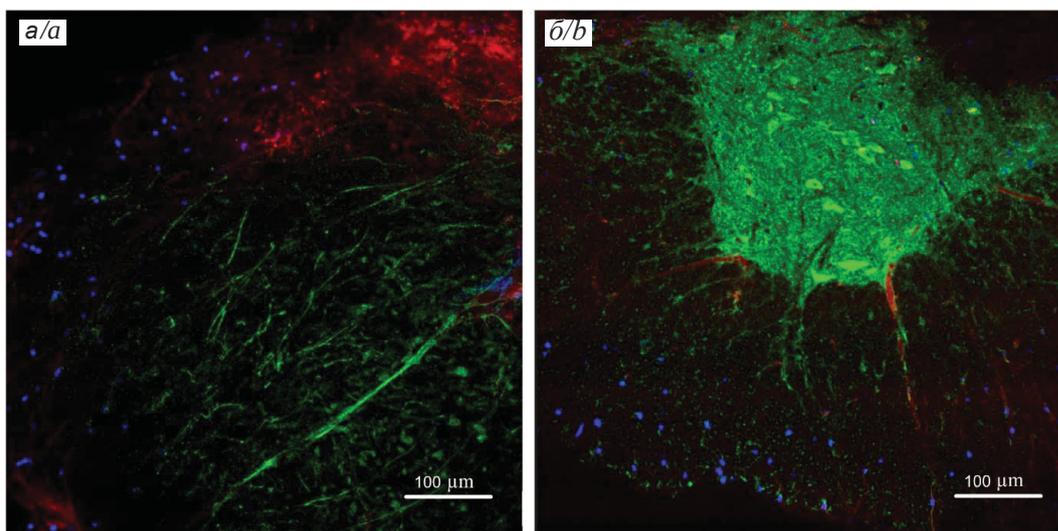


Рис. 1. Локализация LYVE-1-позитивных (зеленый цвет) лимфатических структур в поврежденном спинном мозге мышей, полученная с помощью конфокальной микроскопии, кровеносные сосуды головного мозга заполнены красителем Evans Blue (красный цвет), ядра окрашены DAPI (синий цвет) (цвет онлайн)

Fig. 1. Confocal analysis of the representation of LYVE-1-positive (green) lymphatic structures in the damaged spinal cord of mice, cerebral vessels filled with EvansBlue dye (red), nuclei stained with DAPI (blue) (color online)

Далее был проведен конфокальный и гистологический анализ изображения спинного мозга мыши в норме и после контузионной травмы. Результаты гистологических исследований показали, что контузионная травма спинного мозга приводила к разрушению нейронных связей и геморрагиям в месте повреждения (рис. 2). Через 3 дня после повреждения развивался некроз тканей спинного мозга в области нанесения контузии с выраженным периваскулярным и перицеллюлярным отеками, что связано с нарушением проницаемости гематоэнцефалического барьера (см. рис. 2, б, г). Через 7 дней после травмы отмечалось развитие вакуолизации нейронов и их дистрофия. На гистологических срезах обозначены очаги повреждения. На срезах заметны изменения после фототерапии во сне в виде уменьшенной площади отека (см. рис. 2 д, е).

Таким образом, пилотные исследования подтвердили гипотезу о наличии лимфатиче-

ских структур в тканях спинного мозга, которые были ранее обнаружены другими авторами в тканях неповрежденного головного мозга, или после развития внутрижелудочковых геморрагий [5, 6, 12]. Эти предварительные результаты могут свидетельствовать о наличии сети церебральных лимфатических сосудов, тесно взаимодействующих с менингеальными лимфатическими сосудами и осуществляющих функцию дренажа тканей ЦНС, выведения из нее ненужных метаболитов и токсинов так же, как это происходит в лимфатической системе на периферии.

Курс фототерапии во сне в большей степени, чем в бодрствовании улучшал морфологические показатели тканей спинного мозга (рис. 3). Так, у мышей после фотолечения во сне не наблюдалось периваскулярной эдемы, что свидетельствует как об активации лимфодренажных процессов в спинном мозге, так и о стабилизации его барьерной функции.

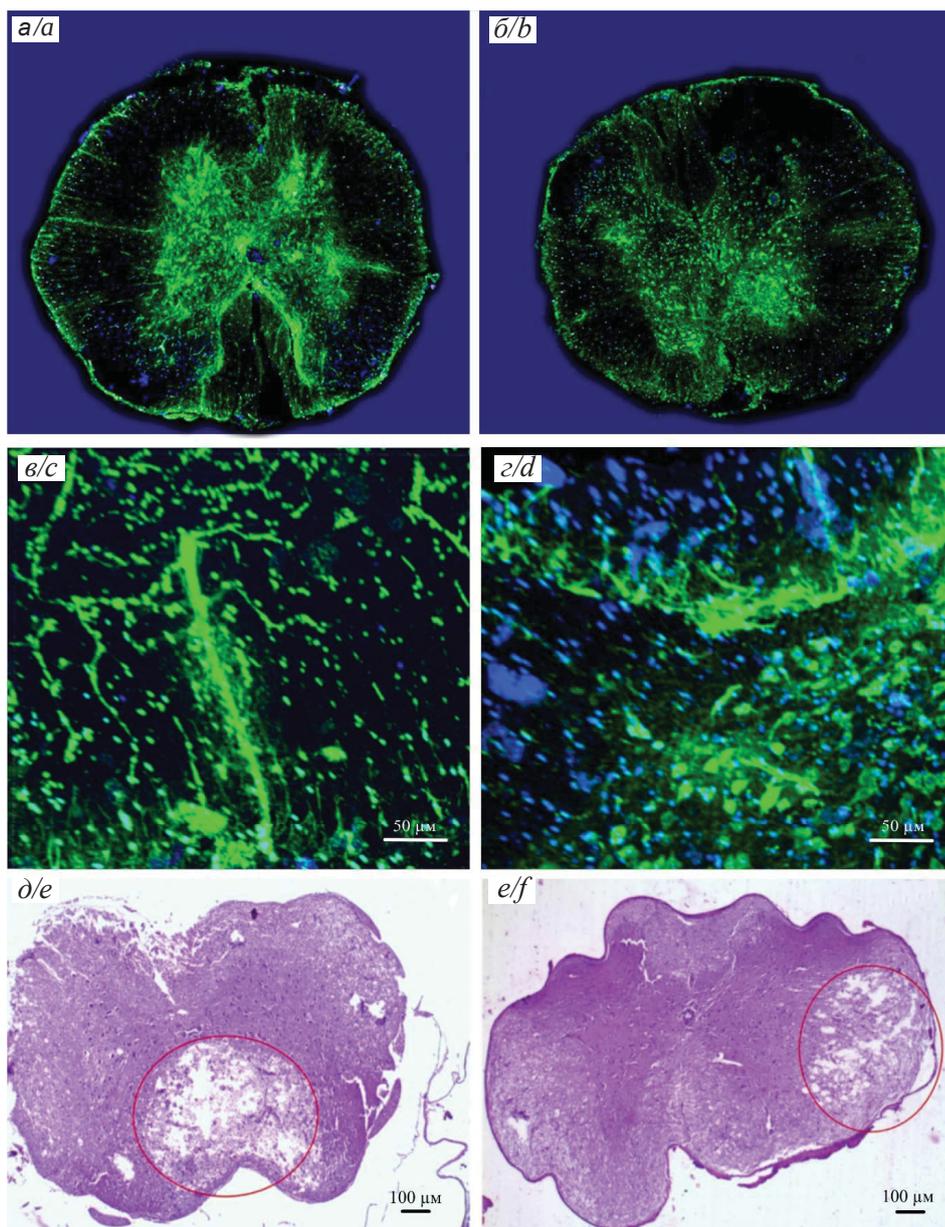


Рис. 2. Конфокальные и гистологические изображения спинного мозга мыши: а, в, д – в норме; б, г, е – после контузионной травмы. Астроциты окрашены GFAP (зеленый), ядра – DAPI (синий). Гистологические изображения окрашены гематоксилином и эозином (цвет онлайн)

Fig. 2. Confocal and histological images of the mouse spinal cord are normal (a, c, e) and after traumatic injury (b, d, e). Astrocytes are marked with GFAP (green), nuclei – DAPI (blue). Histological images are stained with hematoxylin/eosin (color online)

Для изучения лимфодренажной функции спинного мозга в области травмы (на 10-й день после контузии) в реальном режиме времени изучали распределение FITC-декстрана 70 кДа по его ликворной системе через 3 ч после его введения в большую мозговую цистерну. Результаты исследования представлены на рис. 3.

Травма спинного мозга сопровождалась существенным подавлением лимфодренажных

процессов, что приводило к незначительному распределению красителя в периваскулярных пространствах спинного мозга по сравнению с контролем (см. рис. 3, а, б). Курс фототерапии в течение 7 дней существенно улучшал лимфодренажную функцию спинного мозга мышей после контузионной травмы. Действительно, в обеих группах животных, получающих фототерапию в бодрствовании или во сне, распределе-

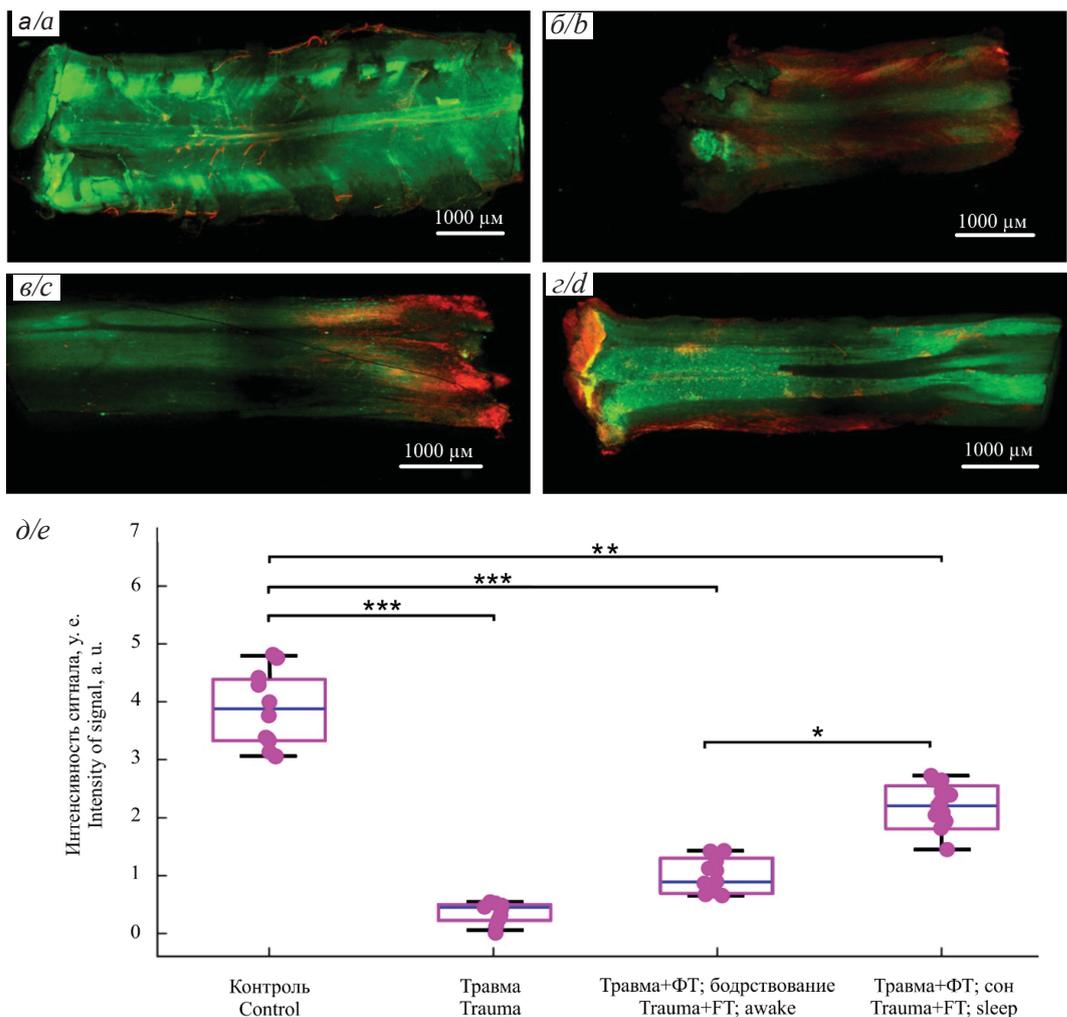


Рис. 3. Количественный анализ интенсивности сигнала от FITC-декстрана 70 кДа в тканях спинного мозга в тестируемых группах: а – контроль, интактный спинной мозг; б – спинной мозг после контузионной травмы без ФТ; в – спинной мозг после контузионной травмы и ФИ в бодрствовании; г – спинной мозг после контузионной травмы и ФТ во сне; л – оценка в реальном режиме времени лимфодренажных процессов в области травмы спинного мозга у мышей без фототерапии (ФТ) и после 7-дневного курса ФТ во сне или в бодрствовании; $n = 10$ в каждой группе, *** – $p < 0,001$; ** – $p < 0,01$; * – $p < 0,05$ между группами, ANOVA-тест с апостериорным тестом Дункана (цвет онлайн)

Fig. 3. Quantitative analysis of the signal intensity from FITC-dextran 70 kDa in spinal cord tissues in the tested groups: a – control, intact spinal cord; b – spinal cord after traumatic injury without FT; c – spinal cord after traumatic injury and PHI in wakefulness; d – spinal cord after traumatic injury and FT in sleep; l – real-time assessment of lymphatic drainage processes in the area of spinal cord injury in mice without phototherapy (FT) and after a 7-day course of FT in sleep or in wakefulness; $n = 10$ in each group, *** – $p < 0.001$; ** – $p < 0.01$; * – $p < 0.05$ between groups, ANOVA test with Duncan test (color online)

ние FITC-декстрана 70 кДа по тканям спинного мозга было статистически значительно выше, чем у мышей без лечения. При этом эффекты фототерапии в отношении лимфодренажных процессов были выше в группе мышей, получающих фотолечение во сне, чем в бодрствовании (см. рис. 3, в, г, д).

Результаты показали, что на 3-й день после травмы спинного мозга наблюдалась интенсивная экстравазация *Evans Blue* из церебральных

сосудов в его ткани без восстановления функции ГЭБ к 10-му дню эксперимента (рис. 4, б, в). Интактный гематоэнцефалический барьер у мышей со здоровым спинным мозгом представлен на рис. 4, а. Фототерапия в течение 7 дней как во сне, так и в бодрствовании сопровождалась восстановлением проницаемости ГЭБ, в силу чего уровни красителя *Evans Blue* в этих группах не отличались от контроля (см. рис. 4, г, д).

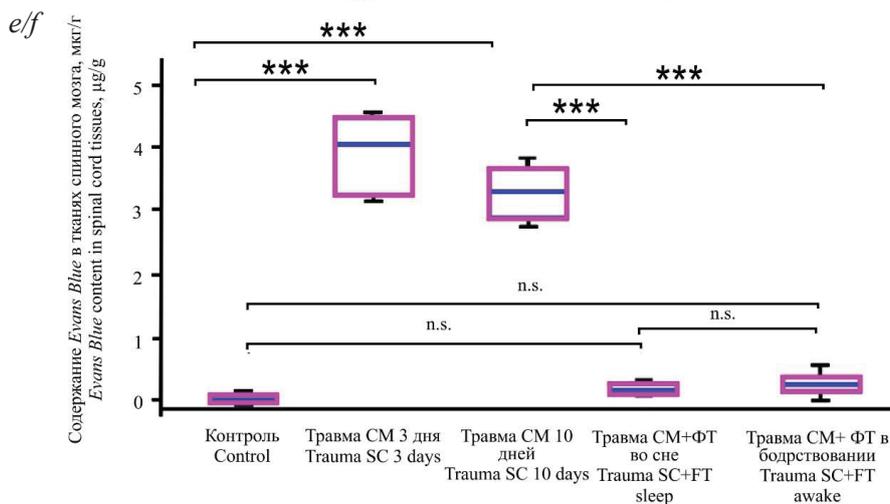
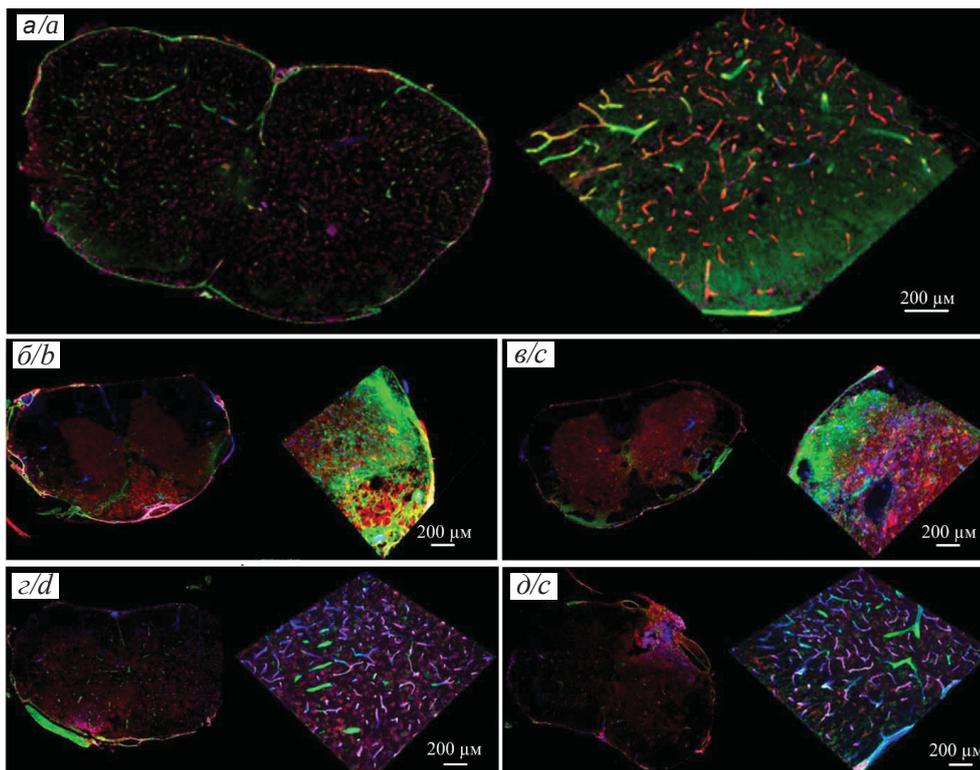


Рис. 4. Состояние барьерной функции спинного мозга до и после контузионной травмы у мышей без и после курса фототерапии во сне или в бодрствовании: *a–d* – конфокальные макроизображения (слева) и на увеличении (справа) срезов спинного мозга мыши из контрольной группы (*a*), из группы мышей с поврежденным спинным мозгом (на 3-й (*b*) и 10-й (*c*) день после травмы) без фототерапии и после 7-дневного курса (10 дней после травмы) фототерапии во сне (*d*) или в бодрствовании (*e*), астроциты маркированы GFAP (зеленый), *Evans Blue* (красный), CD31 (синий), DAPI (фиолетовый); *e* – количественный анализ интенсивности сигнала от красителя *Evans Blue* (мкг/г ткани) в тканях спинного мозга в тестируемых группах мышей, $n = 10$ во всех группах, *** – $p < 0,001$ между группами, ANOVA-тест с апостериорным тестом Дункана (цвет онлайн)

Fig. 4. The state of the barrier function of the spinal cord before and after traumatic injury in mice without and after a course of phototherapy in sleep or in wakefulness: *a–d* – confocal macro images (left) and magnified (right) sections of the spinal cord of mice from the control group (*a*), from the group of mice with damaged spinal cord (on the 3rd (*b*) and 10th (*c*) days after injury) without phototherapy and after a 7-day course (10 days after injury) of phototherapy in sleep (*d*) or in wakefulness (*e*), astrocytes are labeled GFAP (green), *Evans Blue* (red), CD31 (blue), DAPI (purple); *e* – quantitative analysis of the signal intensity from the *Evans Blue* dye (mcg/g of tissue) in spinal cord tissues in the tested groups of mice, $n = 10$ in all groups, *** – $p < 0.001$ between groups, ANOVA test with Duncan test (color online)



В процессе анализа полученных данных не наблюдалось статистических различий по показателю содержания *Evans Blue* в тканях спинного мозга между лечеными мышами во сне и бодрствовании (см. рис. 4).

Заключение

В ходе проведенных исследований обнаружено, что представительство лимфатических структур в тканях спинного мозга у животных является основой для более детального понимания механизмов фототерапевтических эффектов. Гистологический анализ выявил улучшение морфологических показателей тканей у мышей после фототерапии во время сна, что свидетельствует как об активации лимфодренажных процессов в спинном мозге, так и о стабилизации его барьерной функции. Конфокальный анализ распределения FITC-декстрана по тканям спинного мозга показал улучшение лимфодренажной функции после 7-дневного курса фототерапии. Статистического различия между уровнями восстановления проницаемости гематоэнцефалического барьера после 7-дневного курса фототерапии во время сна и во время бодрствования не установлено.

Таким образом, фототерапия во сне по сравнению с бодрствованием оказывает более выраженные стимулирующие эффекты на восстановление лимфодренажной функции спинного мозга в области травмы, что сочетается с более благоприятными морфологическими прогнозами регенерации тканей. Показана перспективность применения фотостимуляции лимфодренажной системы для повышения скорости регенеративных процессов спинного мозга после его травматических повреждений за счет снятия посттравматического отека тканей и быстрого восстановления проницаемости гематоэнцефалического барьера. Кроме того, было показано, что глубокий сон необходим для активации лимфодренажных процессов в центральной нервной системе, направленной на удаление метаболитов, накопленных в течение дня. Полученные данные могут послужить для разработки перспективных технологий управления восстановительными свойствами сна в нейрорегенеративной медицине.

Список литературы

1. Morozov I. N., Mlyavykh S. G. Epidemiology of spine and spinal cord injury (review) // *Medical Almanac*. 2011. Vol. 17, № 4. P. 157–166.
2. Konaev S. Ю. Эндоокулярное биостимулирующее воздействие низкоинтенсивного излучения гелий-неонового лазера 0,63 мкм на клетки заднего эпителия роговицы в процессе экстракции катаракты // *Практическая медицина*. 2018. Т. 16, № 9. С. 126–129. <https://doi.org/10.32000/2072-1757-2018-9-126-129>
3. Barbiellini A. C., Salmaso L., Bellio S., Saia M. Epidemiology of traumatic spinal cord injury: A large population-based study // *Spinal Cord*. 2022. Vol. 60. P. 812–819. <https://doi.org/10.1038/s41393-022-00759-w>
4. Paudel K. P., Panta S., Thapa S. K., Thapa S. Traumatic Spinal Injury among Patients with Spinal Injuries Admitted to the Spine Unit of a Tertiary Care Centre: A Descriptive Cross-sectional Study // *JNMA J. Nepal Med. Assoc.* 2022. Vol. 60. P. 335–339. <https://doi.org/10.31729/jnma.6850>
5. Antila S., Karaman S., Nurmi H., Airavaara M., Voutilainen M. H., Mathivet T., Chilov D., Li Z., Kopinen T., Park J.-H., Fang S., Aspelund A., Saarma M., Eichmann A., Thomas J.-L., Alitalo K. Development and plasticity of meningeal lymphatic vessels // *J. Exp. Med.* 2017. Vol. 214. P. 3645–3667. <https://doi.org/10.1084/jem.20170391>
6. Miura M., Kato S., von Ludinghausen M. Lymphatic drainage of the cerebrospinal fluid from monkey spinal meninges with special reference to the distribution of the epidural lymphatics // *Arch. Histol. Cytol.* 1998. Vol. 61. P. 277–286. <https://doi.org/10.1679/aohc.61.277>
7. Gilchrist E. The relation of the peripheral lymphatic system to the spinal cord // *Edinb. Med. J.* 1934. Vol. 41. P. 359–362. PMID: PMC5314268
8. Semyachkina-Glushkovskaya O., Penzel T., Blokhina I., Khorovodov A., Fedosov I., Yu T., Karandin G., Evsukova A., Elovenko D., Adushkina V., Shirokov A., Dubrovskii A., Terskov A., Navolokin N., Tzoy M., Ageev V., Agranovich I., Telnova V., Tsven A., Kurths J. Night photostimulation of clearance of beta-amyloid from mouse brain: New strategies in preventing Alzheimer's disease // *Cells*. 2021. Vol. 10. P. 3289. <https://doi.org/10.3390/cells10123289>
9. Semyachkina-Glushkovskaya O., Shirokov A., Blokhina I., Fedosov I., Terskov A., Dubrovskii A., Tzoy M., Elovenko D., Adushkina V., Evsukova A., Telnova V., Telnova V., Tsven A., Krupnova V., Manzhaeva M., Dmitrenko A., Penzel T., Kurths J. Mechanisms of phototherapy of Alzheimer's disease during sleep and wakefulness: The role of the meningeal lymphatics // *Front Optoelectron*. 2023. Vol. 16. P. 22. <https://doi.org/10.1007/s12200-023-00080-5>
10. Xie L., Kand H., Xu Q. Sleep drives metabolite clearance from the adult brain // *Science*. 2013. Vol. 342. P. 373–377. <https://doi.org/10.1126/science.1241224>
11. Fultz N. E., Bonmassar G., Setsompop K. Coupled electrophysiological, hemodynamic, and cerebrospinal fluid oscillations in human sleep // *Science*. 2019. Vol. 366. P. 628–631. <https://doi.org/10.1126/science.aax5440>



12. Semyachkina-Glushkovskaya O., Fedosov I., Navolokin N. A., Shirokov A., Maslyakova G. N., Bucharskaya A., Terskov A., Postnov D., Blokhina I., Khorovodov A., Kurths J. Pilot identification of the Live-1/Prox-1 expressing lymphatic vessels and lymphatic elements in the unaffected and affected human brain // *BioRxiv*. 2021. <https://doi.org/10.1101/2021.09.05.458990>

References

- Morozov I. N., Mlyavykh S. G. Epidemiology of spine and spinal cord injury (review). *Medical Almanac*, 2011, vol. 17, no. 4, pp. 157–166.
- Kopaev S. Yu. Endocular biostimulating effect of low-intensity radiation from a helium-neon laser of 0.63 microns on cells of the posterior corneal epithelium during cataract extraction. *Practical Medicine*, 2018, vol. 16, no. 9, pp. 126–129. <https://doi.org/10.32000/2072-1757-2018-9-126-129>
- Barbiellini A. C., Salmaso L., Bellio S., Saia M. Epidemiology of traumatic spinal cord injury: A large population-based study. *Spinal Cord*, 2022, vol. 60, pp. 812–819. <https://doi.org/10.1038/s41393-022-00759-w>
- Paudel K. P., Panta S., Thapa S. K., Thapa S. Traumatic Spinal Injury among Patients with Spinal Injuries Admitted to the Spine Unit of a Tertiary Care Centre: A Descriptive Cross-sectional Study. *JNMA J. Nepal Med. Assoc.*, 2022, vol. 60, pp. 335–339. <https://doi.org/10.31729/jnma.6850>
- Antila S., Karaman S., Nurmi H., Airavaara M., Voutilainen M. H., Mathivet T., Chilov D., Li Z., Kopinen T., Park J.-H., Fang S., Aspelund A., Saarma M., Eichmann A., Thomas J.-L., Alitalo K. Development and plasticity of meningeal lymphatic vessels. *J. Exp. Med.*, 2017, vol. 214, pp. 3645–3667. <https://doi.org/10.1084/jem.20170391>
- Miura M., Kato S., von Ludinghausen M. Lymphatic drainage of the cerebrospinal fluid from monkey spinal meninges with special reference to the distribution of the epidural lymphatics. *Arch. Histol. Cytol.*, 1998, vol. 61, pp. 277–286. <https://doi.org/10.1679/aohc.61.277>
- Gilchrist E. The relation of the peripheral lymphatic system to the spinal cord. *Edinb Med. J.*, 1934, vol. 41, pp. 359–362. PMID: PMC5314268
- Semyachkina-Glushkovskaya O., Penzel T., Blokhina I., Khorovodov A., Fedosov I., Yu T., Karandin G., Evsukova A., Elovenko D., Adushkina V., Shirokov A., Dubrovskii A., Terskov A., Navolokin N., Tzoy M., Ageev V., Agranovich I., Telnova V., Tsven A., Kurths J. Night photostimulation of clearance of beta-amyloid from mouse brain: New strategies in preventing Alzheimer's disease. *Cells*, 2021, vol. 10, pp. 3289. <https://doi.org/10.3390/cells10123289>
- Semyachkina-Glushkovskaya O., Shirokov A., Blokhina I., Fedosov I., Terskov A., Dubrovskii A., Tzoy M., Elovenko D., Adushkina V., Evsukova A., Telnova V., Telnova V., Tsven A., Krupnova V., Manzhayeva M., Dmitrenko A., Penzel T., Kurths J. Mechanisms of phototherapy of Alzheimer's disease during sleep and wakefulness: The role of the meningeal lymphatics. *Front Optoelectron.*, 2023, vol. 16, pp. 22. <https://doi.org/10.1007/s12200-023-00080-5>
- Xie L., Kand H., Xu Q. Sleep drives metabolite clearance from the adult brain. *Science*, 2013, vol. 342, pp. 373–377. <https://doi.org/10.1126/science.1241224>
- Fultz N. E., Bonmassar G., Setsompop K. Coupled electrophysiological, hemodynamic, and cerebrospinal fluid oscillations in human sleep. *Science*, 2019, vol. 366, pp. 628–631. <https://doi.org/10.1126/science.aax5440>
- Semyachkina-Glushkovskaya O., Fedosov I., Navolokin N. A., Shirokov A., Maslyakova G. N., Bucharskaya A., Terskov A., Postnov D., Blokhina I., Khorovodov A., Kurths J. Pilot identification of the Live-1/Prox-1 expressing lymphatic vessels and lymphatic elements in the unaffected and affected human brain. *BioRxiv*, 2021. <https://doi.org/10.1101/2021.09.05.458990>

Поступила в редакцию: 09.09.2024; одобрена после рецензирования 15.09.2024;

принята к публикации 18.09.2024; опубликована 25.12.2024

The article was submitted 09.09.2024; approved after reviewing 15.09.2024;

accepted for publication 18.09.2024; published 25.12.2024



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 448–460

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 448–460

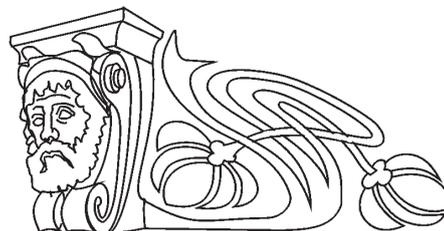
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-448-460>, EDN: QJXELD

Научная статья

УДК 57:612.01:577.115

Исследование влияния различных физиологически активных веществ на изменение липидного состава и фосфолипазной активности поврежденных соматических нервов



В. В. Ревин, М. В. Парчайкина [✉], Е. В. Чудайкина, Э. С. Ревина, И. Д. Молчанов, М. А. Симакова, А. В. Заварыкина, И. П. Грунюшкин, А. А. Девяткин

Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва, Россия, 430005, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Большевистская, д. 68

Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, биохимии и биоинженерии, revinvv2010@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6542-2667>

Парчайкина Марина Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии, биохимии и биоинженерии, mary.isakina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6627-6582>

Чудайкина Елена Викторовна, преподаватель, lena-averkina@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6141-2568>

Ревина Эльвира Сергеевна, кандидат медицинских наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, биохимии и биоинженерии, rewina.elvira.s@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2418-7012>

Молчанов Иван Дмитриевич, магистр, ivanovvanok135@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-0996-5588>

Симакова Милена Андреевна, магистр, simakovamilenochka@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-3681-1221>

Заварыкина Анастасия Вячеславовна, магистр, zavarykina.a@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3482-9979>

Грунюшкин Игорь Павлович, кандидат биологических наук, доцент, доцент кафедры биотехнологии, биохимии и биоинженерии, igrunpalich2@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0009-0600-7717>

Девяткин Аркадий Анатольевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры биотехнологии, биохимии и биоинженерии, arkdev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6551-2571>

Аннотация. Исследован липидный состав и фосфолипазная активность в поврежденных соматических нервах на фоне действия гиалуроната калия и инсулиноподобного фактора роста-1. Показано, что перерезка нерва сопровождается увеличением активности фосфолипазы A_2 , в результате чего происходит накопление лизофосфолипидов и свободных жирных кислот, а также повышается уровень фосфатидилинозитола и снижается содержание диацилглицерина, что, вероятнее всего, объясняется инактивацией фосфоинозитид-специфичной фосфолипазы С на фоне травмы нервного проводника. Введение гиалуроната калия и инсулиноподобного фактора роста-1 усиливает восстановительные процессы в травмированном нервном проводнике, однако механизмы их действия остаются различными. Согласно литературным данным и результатам собственных исследований, можно сделать предположение, что действие гиалуроната калия и инсулиноподобного фактора роста-1 реализуется в результате запуска сигнальных путей, связанных с регуляцией активности ферментов из семейства фосфолипаз. При этом полученные нами данные по снижению активности фосфолипазы A_2 и отсутствию достоверных изменений уровня фосфатидилинозитола и диацилглицерина указывают на то, что гиалуронат калия, вероятнее всего, оказывает свое действие посредством ФЛ A_2 -опосредованного пути. Кроме этого, было показано, что на фоне действия инсулиноподобного фактора роста-1 наблюдается интенсификация фосфоинозитидного обмена, что объясняется активацией фосфоинозитид-специфичной фосфолипазы С. Согласно данным литературы, запуск фосфолипаза С-опосредованного механизма сопровождается образованием компонентов фосфатидилинозитол-3-киназного сигнального пути, участвующего в стимуляции экспрессии различных факторов транскрипции, необходимых для аксональной регенерации и восстановления функционирования травмированных нервных проводников.

Ключевые слова: лизофосфолипиды, свободные жирные кислоты, гиалуронат калия, инсулиноподобный фактор роста-1, регенерация, соматические нервы, фосфолипазная активность

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS-2024-0005) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «МГУ им. Н. П. Огарёва» (создание новых молодежных лабораторий), в рамках программы социально-экономического развития Республики Мордовия (грант № 25-24).



Для цитирования: Ревин В. В., Парчайкина М. В., Чудаикина Е. В., Ревина Э. С., Молчанов И. Д., Симакова М. А., Заварыкина А. В., Груньюшкин И. П., Десяткин А. А. Исследование влияния различных физиологически активных веществ на изменение липидного состава и фосфолипазной активности поврежденных соматических нервов // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 448–460. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-448-460>, EDN: QJXELD

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Study of the influence of various physiologically active substances on changes in the lipid composition and phospholipase activity of damaged somatic nerves

V. V. Revin, M. V. Parchaykina ✉, E. V. Chudaikina, E. S. Revina, I. D. Molchanov, M. A. Simakova, A. V. Zavarykina, I. P. Grunyushkin, A. A. Devyatkin

National Research Ogarev Mordovia State University, 68 Bol'shevistskaya St., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia

Viktor V. Revin, revinvv2010@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6542-2667>

Marina V. Parchaykina, mary.isakina@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6627-6582>

Elena V. Chudaikina, lena-averkina@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6141-2568>

Elvira S. Revina, rewina.elvira.s@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2418-7012>

Ivan D. Molchanov, ivanovvanok135@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-0996-5588>

Milena A. Simakova, simakovamilenochka@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0005-3681-1221>

Anastasia V. Zavarykina, zavaryckina.a@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0002-3482-9979>

Igor P. Grunyushkin, igrunpalich2@yandex.ru, <https://orcid.org/0009-0009-0600-7717>

Arkadiy A. Devyatkin, arkdev@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6551-2571>

Abstract. The changes in lipid composition and phospholipase activity in damaged somatic nerves were studied against the background of the action of potassium hyaluronate and insulin-like growth factor-1. It has been shown that nerve cutting is accompanied by an increase in phospholipase A₂ activity, resulting in an accumulation of lysophospholipids and free fatty acids, as well as an increase in phosphatidylinositol levels and a decrease in diacylglycerol content, which is most likely due to inactivation of phosphoinositide-specific phospholipase C against the background of injury to the nerve conductor. The introduction of potassium hyaluronate and insulin-like growth factor-1 enhances the recovery processes in the injured nerve conductor, however, the mechanisms of their action remain different. According to the literature data and the results of our own research, the action of potassium hyaluronate and insulin-like growth factor-1 is realized as a result of the launch of signaling pathways associated with the regulation of the activity of enzymes from the phospholipase family. At the same time, our data on a decrease in the activity of phospholipase A₂ and the absence of significant changes in the level of phosphatidylinositol and diacylglycerol indicate that potassium hyaluronate most likely exerts its effect through the PL A₂-mediated pathway. In addition, it was shown that against the background of the action of IGF-1, an intensification of phosphoinositide metabolism is observed, which is explained by the activation of phosphoinositide-specific phospholipase C. According to the literature, the launch of the phospholipase C-mediated mechanism is accompanied by the formation of components of the phosphatidylinositol 3-kinase signaling pathway involved in stimulation of the expression of various transcription factors necessary for axonal regeneration and restoration of the functioning of injured nerve conductors.

Keywords: lysophospholipids, free fatty acids, potassium hyaluronate, insulin-like growth factor-1, regeneration, somatic nerves, phospholipase activity

Acknowledgments. This work was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, grant no. FZRS-2024-0005, within the framework of the program for social and economic development of the Republic Mordovia (grant no. 25-24).

For citation: Revin V. V., Parchaykina M. V., Chudaikina E. V., Revina E. S., Molchanov I. D., Simakova M. A., Zavarykina A. V., Grunyushkin I. P., Devyatkin A. A. Study of the influence of various physiologically active substances on changes in the lipid composition and phospholipase activity of damaged somatic nerves. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 448–460 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-448-460>, EDN: QJXELD

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется проблеме восстановления функций поврежденных нервных проводников. Несмотря на многочисленные исследования нейродегенеративных процессов, происходящих в соматических нервах при по-

вреждении, механизмы их развития остаются недостаточно изученными [1]. Принимая во внимание значимость данной проблемы, в последние десятилетия ведется активный поиск различных путей оптимизации аксональной регенерации, в частности, изучение роли различных физиологически активных веществ в регуляции внутриклеточных сигнальных



путей, необходимых для интенсификации регенерационных процессов в травмированных нервных проводниках [2, 3]. В этом плане весьма перспективными являются компоненты внеклеточного матрикса, в частности, гиалуроновая кислота и различные нейротрофические факторы [4, 5]. Согласно имеющимся сведениям известно, что высокомолекулярная форма гиалуроновой кислоты обеспечивает пролиферацию и выживание нейрональных стволовых клеток [6]. Вполне возможно, что гиалуроновая кислота (ГК), ускоряя регенеративные процессы, способствует восстановлению свойств клеточных мембран, одним из основных компонентов которых являются липиды [7]. Кроме этого, до настоящего времени остаются неизученными механизмы действия различных нейротрофических факторов на регенерацию поврежденных нервных волокон. В литературе появляется всё больше данных, свидетельствующих об участии факторов роста, в частности, инсулиноподобного фактора роста-1 (ИФР-1) в регуляции процессов пролиферации и дифференцировки нервных клеток [8, 9]. Также известно, что липиды играют важнейшую роль в проведении возбуждения по нервному волокну и принимают активное участие в регуляции клеточных процессов [10, 11]. В последние годы появляется все больше сведений о регуляторной роли лизофосфолипидов, которые функционируют как медиаторы, вызывающие множество клеточных ответов [12, 13]. Важная роль отводится одному из наиболее лабильных компонентов липидной фазы, а именно, фосфоинозиотидам, в ходе метаболизма которых образуются вторичные мессенджеры, участвующие в регуляции активности протеинкиназ и транспорте ионов кальция [14]. Исходя из вышесказанного, целью нашей работы было проведение исследования о влиянии гиалуроната калия и инсулиноподобного фактора роста-1 на изменение липидного состава и фосфолипазной активности соматических нервов при повреждении.

Материалы и методы

Объектом исследования служили седалищные нервы белых беспородных крыс массой 200–250 г, а также липиды, выделенные из них. Для создания модели патологии на уровне середины бедра проводили перерезку седалищного нерва крысы. У животных одной группы обнажали седалищный нерв, накладывали

на него лигатуру и перерезали. У животных второй группы на проксимальный и дистальный концы перерезанных нервов наносили раствор гиалуроната калия (*Hyaluronic acid potassium salt from human umbilical cord, Sigma*) в концентрации 30 мг/кг. Животным третьей опытной группы после перерезки ежедневно внутримышечно вводили инсулиноподобный фактор роста-1 (*Recombinant Human Insulin-like growth factor type1 (E. coli)*) в концентрации 75 нг/кг. Проксимальный и дистальный концы нервов извлекали через 7, 14, 21 и 28 суток и помещали в раствор Рингера. Контролем служили интактные животные. Экстракцию липидов из нервной ткани проводили по методу Блайя – Дайера [15]. Разделение фосфолипидов осуществляли методом одномерной тонкослойной хроматографии на силикагеле в системе растворителей хлороформ/метанол/вода/аммиак (60/34/4/2) [16]. Для разделения диацилглицерина (ДАГ) и свободных жирных кислот (СЖК) использовали систему гептан/диэтиловый эфир/ледяная уксусная кислота (60:40:1 по объему) [17]. Для визуализации отдельных липидных фракций предварительно готовили реактив для окрашивания пластинок: 20 г сульфата меди пентагидрата растворяли в 200 мл дистиллированной воды, добавляли 8 мл серной кислоты (98%) и 8 мл ортофосфорной кислоты (85%). После разделения в системе растворителей, пластинку помещали в краситель на 15 с и высушивали на воздухе, после чего нагревали на плитке при 140° С в течение 30 мин и наблюдали коричневое окрашивание липидных фракций [18]. Отдельные фракции фосфолипидов идентифицировали с использованием значений R_f , специфических окрашивающих агентов и свидетелей. Количественное определение фосфолипидов осуществляли денситометрическим методом на автоматизированном комплексе SAMAG TLC Scanner 4 (Швейцария). Активность фосфолипазы A_2 (ФЛ A_2) определяли по накоплению свободных жирных кислот, качественный и количественный состав которых анализировали на газовом хроматографе фирмы Shimadzu GS 2010 (Япония), для чего предварительно проводили метилирование жирных кислот по методу Моррисона и Смита [19]. Об активности фосфолипазы С судили по накоплению количества продуктов фосфолипазной активности – диацилглицерина, образующегося в результате распада фосфатидилинозитол-4,5-дифосфата.



Результаты и их обсуждение

Липиды принимают активное участие в функционировании мембран в связи с многообразием их индивидуального состава, высокой скоростью обмена, наличием в их составе различных жирных кислот, определяющих физическое состояние бислоя и способность к окислению [11]. Известно, что лизофосфолипиды (ЛФЛ), образующиеся при активации фосфолипазы A_2 , участвуют в развитии большинства патологических процессов и оказывают влияние на трансмембранную передачу сигнала, активируя различные сигнальные пути в клетках нервной системы [20]. Исходя из этого, на первом этапе мы исследовали изменение со-

держания лизофосфолипидов в проксимальном и дистальном концах седалищного нерва после его перерезки. В ходе проведенного исследования установлено, что в неповрежденных седалищных нервах крысы содержание ЛФЛ составляет в среднем $0,03 \text{ мкг Р}_{\text{лфл}}/\text{мкг Р}_{\text{фл}}$. Спустя 7 суток после травмы отмечается повышение содержания лизофосфатидилхолина (ЛФХ) и лизофосфатидилэтаноламина (ЛФЭА) в проксимальном конце нерва более чем в 2,6 раза по сравнению с контролем. Аналогичная динамика прослеживается на 14-е и 21-е сутки наблюдения, однако с увеличением послеоперационных сроков до 28 суток происходит уменьшение уровня ЛФХ и ЛФЭА в 1,8 и 1,6 раза соответственно (рис. 1, 2).

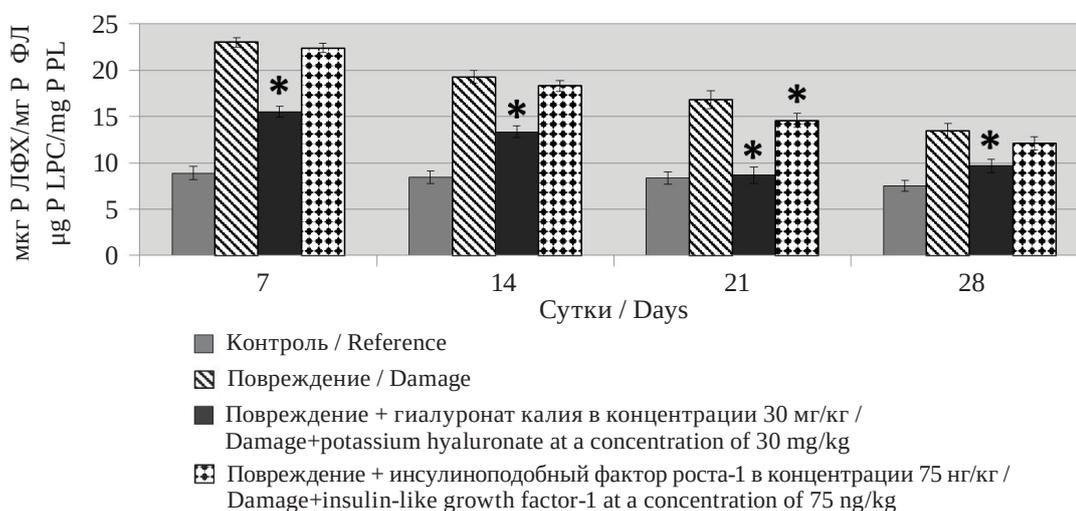


Рис. 1. Динамика изменения содержания ЛФХ в проксимальном конце нерва после его перерезки и действия физиологически активных соединений; $\text{мкг Р ЛФХ}/\text{мкг Р ФЛ}$ – мкг неорганического фосфора лизофосфатидилхолина/ мг неорганического фосфора фосфолипидов (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 1. Dynamics of changes in the content of LPC in the proximal end of the nerve after its cutting and the action of physiologically active compounds; $\mu\text{g P LPC}/\text{mg P PL}$ – μg of inorganic phosphorus of lysophosphatidylcholine / mg of inorganic phosphorus of phospholipids (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

По-видимому, накопление лизофосфолипидов при повреждении нерва объясняется увеличением активности ФЛ A_2 , которая катализирует гидролиз фосфолипидов в основном в $sn-2$ положении, характерном для полиненасыщенных ЖК [11]. Для подтверждения наших предположений мы провели серию опытов по определению фосфолипазной активности в поврежденном нервном проводнике. В серии опытов с повреждением максимальная ферментативная активность была зафиксирована на 7-е сутки эксперимента и составила в среднем

$61 \text{ мкг ЖК}/\text{мг белка}/\text{ч}$. Спустя 28 суток после травмы активность ФЛ A_2 снизилась, но все еще превышала контрольное значение на 110% (рис. 3). Об активации ФЛ A_2 можно судить по изменению содержания СЖК – одного из липидных метаболитов, образующихся в результате гидролиза ФЛ A_2 . Согласно результатам проведенных исследований, через 7 суток после травмы отмечается возрастание доли СЖК за счет увеличения содержания длинноцепочечных жирных кислот в 2,5 раза относительно контроля. Увеличение времени

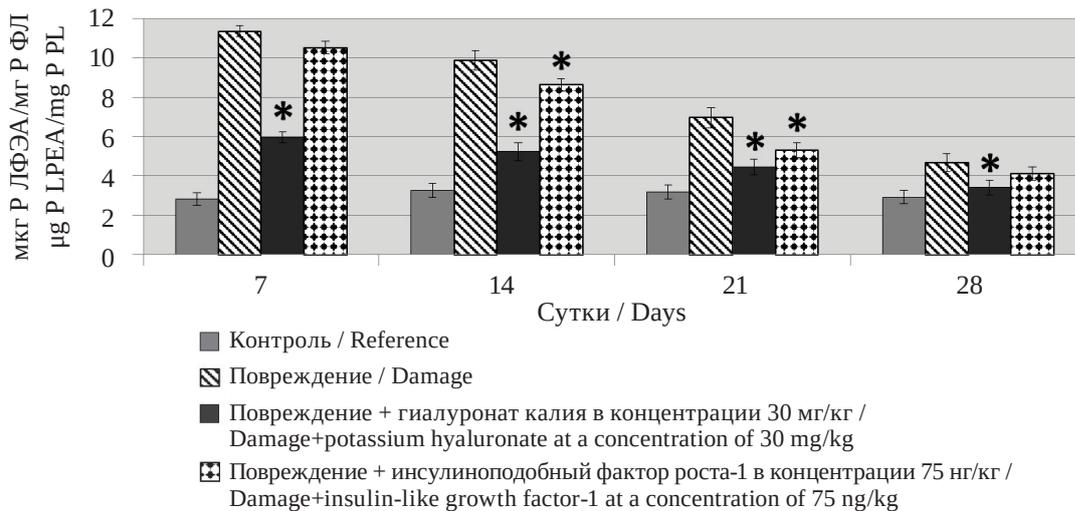


Рис. 2. Динамика изменения содержания ЛФЭА в проксимальном конце нерва после его перерезки и действия физиологически активных соединений (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 2. Dynamics of changes in the content of LPEA in the proximal end of the nerve after its cutting and the action of physiologically active compounds (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

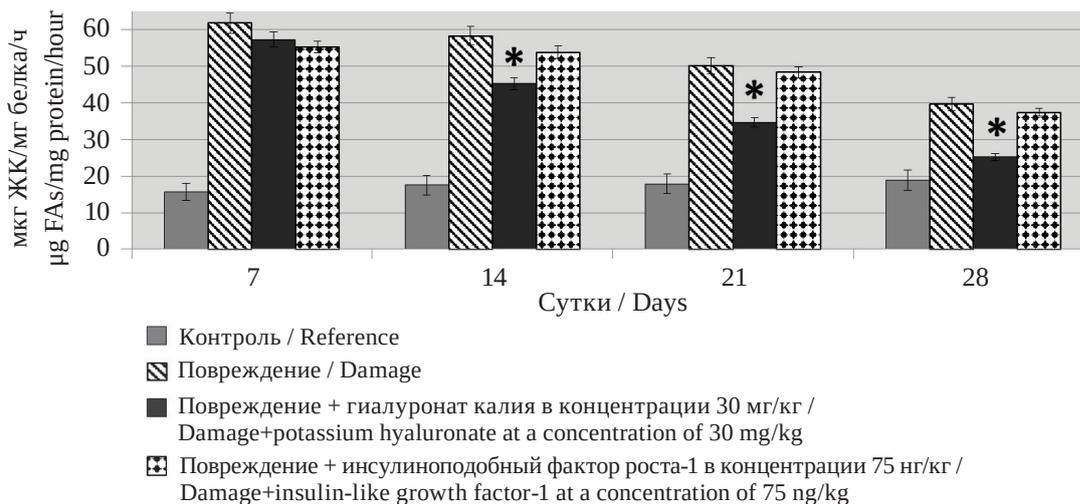


Рис. 3. Изменение активности фосфолипазы A₂ в проксимальном конце седалищного нерва крысы после его перерезки и действия физиологически активных веществ: ЖК – жирные кислоты (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 3. Changes in phospholipase A₂ activity at the proximal end of the rat sciatic nerve after its cutting and the action of physiologically active substances: FAs – fatty acids (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

повреждающего воздействия до 28 суток сопровождается снижением уровня СЖК. Тем не менее, их содержание по-прежнему существенно отличается от контрольного значения, превышая его в среднем в 2 раза (рис. 4).

Таким образом, увеличение содержания СЖК к 7-м суткам эксперимента с последующим его снижением к 28-м суткам коррелирует с аналогичными изменениями количества

ЛФХ и ЛФЭА в нерве после его перерезки. Это свидетельствует о прямой взаимосвязи между изменением содержания лизофосфолипидов и свободных жирных кислот.

Как уже упоминалось нами выше, гиалуроновая кислота является эффективным биологически активным соединением, влияющим на регенерационные процессы [6] и нервную проводимость [21]. В ходе проведенных ис-

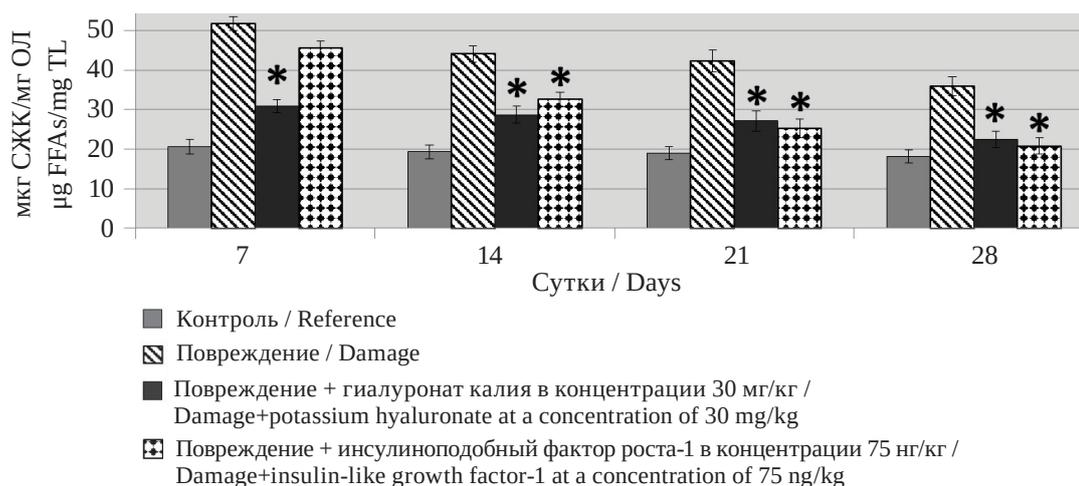


Рис. 4. Влияние физиологически активных веществ на содержание СЖК в проксимальном конце седалищного нерва крысы после его перерезки: мкг СЖК/мг ОЛ – мкг свободных жирных кислот/мг общих липидов (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 4. The effect of physiologically active substances on the content of FFAs in the proximal end of the rat sciatic nerve after cutting: $\mu\text{g FFAs/mg TL}$ – μg of free fatty acids/mg of total lipids (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

следований было показано, что на 7-е, 14-е и 21-е сутки эксперимента содержание ЛФХ в серии опытов с ГК снижается по сравнению с перерезкой в среднем на 32,6; 30,8 и 48,3% соответственно. Следует отметить, что с увеличением послеоперационных сроков до 28 суток содержание лизофосфолипидов в варианте опыта с ГК снижается в среднем в 1,4 раза относительно повреждения и существенно не отличается от контроля (см. рис. 1, 2). В серии опытов с введением ГК фосфолипазная активность также увеличивалась, но в меньшей степени по сравнению с травмированным нервом без воздействия препарата. Минимальный уровень активности фермента наблюдается у животных, которым вводили гиалуронат калия из расчета 30 мг/кг: к 28-м суткам наблюдения фосфолипазная активность снижается в 1,6 раза по сравнению с повреждением (см. рис. 3). Уровень СЖК в серии опытов с использованием препарата также претерпевает существенные изменения. Наиболее выраженный эффект препарата проявляется в его максимальной концентрации на более длительных сроках от начала перерезки. Так, к 28-м суткам наблюдения количество СЖК снижается на 37,6% по сравнению с повреждением и незначительно превышает контрольное значение (см. рис. 4).

В литературе появляется все больше сведений о том, что инсулиноподобный фактор роста-1, относящийся к нейротрофическим факторам, играет важную роль в развитии

нейронов, их восстановлении после повреждения и разрастании нейритов после травмы нервных волокон. Исследования показали, что ИФР-1 секретируется шванновскими клетками аутокринным способом после повреждения периферических нервов и способствует более эффективной пролиферации и миелинизации поврежденных нервных клеток [22]. Тем не менее, механизм его действия остается недостаточно исследованным. Исходя из этого, на следующем этапе эксперимента нами было изучено влияние ИФР-1 на изменение содержания отдельных липидных фракций и фосфолипазной активности в проксимальном и дистальном отрезках седалищного нерва после его перерезки. В серии опытов с внутримышечным введением ИФР-1 в концентрации 75 нг/кг в проксимальном участке нерва достоверных изменений уровня ЛФХ и ЛФЭА относительно повреждения не наблюдается (см. рис. 1, 2). При этом отмечается незначительное снижение активности фосфолипазы A_2 к 7-м и 14-м суткам эксперимента на 10,5 и 7,6% соответственно по сравнению с травмированным нервным проводником (см. рис. 3). При введении ИФР-1 наблюдается снижение уровня СЖК: количество свободных жирных кислот уменьшается на 15,7% и 35,6% по сравнению с повреждением к 14-м и 21-м суткам соответственно, а с увеличением длительности периода после повреждения до 28 суток уровень СЖК снижается в 1,4 раза относительно серии опытов с перерезкой (см. рис. 4).



Исходя из полученных данных можно предположить, что накопление ЛФХ после перерезки нерва связано с повышением активности фосфолипазы A_2 . Об этом свидетельствуют данные об участии ФЛ A_2 в процессе ранней дегенерации миелина при валлеровской дегенерации нервов крысы и мыши [23, 24], а также седалищных нервов лягушки [25]. Детергентным действием по отношению к мембранам обладают не только лизофосфолипиды, но и свободные жирные кислоты, которые являются мощными эффекторами физиологических и биохимических процессов [26]. Поэтому повышение содержания СЖК на начальных сроках после перерезки нерва указывает на развитие дегенерационных процессов в проксимальном конце нервного проводника. Однако с увеличением послеоперационных сроков наблюдается тенденция к снижению ЛФЛ и СЖК. Это согласуется с литературными данными, указывающими на то, что дегенерация заканчивается к 14-м суткам после травмы нерва [10], а репаративная регенерация миелиновых оболочек нервных волокон активно протекает до 30-х суток после пережатия нерва и продолжается до 50-х суток эксперимента [27]. Известно, что гиалуроновая кислота уменьшает гидролиз фосфолипидов, снижая активность секреторной ФЛ A_2 при остром воспалительном процессе [28]. Кроме этого, она играет важную роль в защите фосфолипидов синовиальной жидкости от лизиса, осуществляемого ФЛ A_2 [29]. Учитывая данные литературы и результаты собственных исследований, можно сделать предположение, что проявление мембранопротекторных свойств гиалуроната калия реализуется через регуляцию активности мембраносвязанной фосфолипазы A_2 . В серии опытов с внутримышечным введением ИФР-1 не наблюдается достоверных изменений уровня лизофосфолипидов, однако происходит снижение содержания свободных жирных кислот, что, вероятнее всего, обусловлено активацией ФЛ A_2 , катализирующей гидролиз других липидных фракций, в частности ДАГ, являющегося продуктом распада при действии фосфолипазы С.

Известно, что в дистальной части нервного проводника из-за исчезновения центральной регуляции происходит усиление дегенерационных процессов, в том числе и окислительных в результате отсутствия регуляторных механизмов [10]. Исходя из этого, мы провели сравнительный анализ изменения липидного

состава в проксимальном и дистальном концах нерва при повреждении и введении различных физиологически активных веществ. Исследование показало, что в дистальном конце нерва происходят более выраженные дегенерационные процессы на всем его протяжении. Однако на 7-е сутки наблюдения гиалуронат калия оказывал больший положительный эффект в дистальном конце нерва, по сравнению с его проксимальным отрезком и вызывал снижение количества ЛФЛ в среднем в 2 раза относительно повреждения. К 28-м суткам эксперимента содержание лизофосфолипидов практически не отличалось от контрольных значений. Во фракции СЖК наблюдается аналогичная динамика: через 7 суток количество свободных жирных кислот уменьшается в 2,4 раза, а с увеличением длительности эксперимента до 28 суток уровень СЖК снижается в 3,6 раза в серии опытов с использованием препарата. Сравнивая глубину изменений в исследуемых участках нерва, следует отметить, что в дистальном конце нерва они наиболее ярко выражены, и гиалуронат калия свое стабилизирующее действие на восстановление уровня ЛФХ и СЖК оказывает в большей степени именно в этом варианте опыта. Внутримышечное введение подопытным животным ИФР-1 в концентрации 75 нг/кг сопровождается незначительным снижением уровня СЖК в дистальном отрезке нервного проводника к 21-м суткам наблюдения, в остальных вариантах опыта достоверных изменений не наблюдается.

В настоящее время при изучении функционирования возбудимых образований большое внимание уделяется исследованию различных сигнальных путей с участием физиологически активных соединений для их целенаправленного воздействия на определенные звенья этих метаболических каскадов и регуляции важнейших клеточных процессов [30]. Особое внимание уделяется функционально лабильным фракциям фосфолипидов, в частности, фосфатидилинозитолу, в результате фосфорилирования которого образуются его производные – фосфоинозитиды, являющиеся предшественниками важнейших вторичных мессенджеров, инозитолтрифосфата и диацилглицерина, принимающих участие в высвобождении ионов кальция из внутриклеточных депо и активации протеинкиназ [11]. В ходе проведенного исследования было установлено, что перерезка нерва сопровождается увеличением концентрации фосфати-



дилинозитола (ФИ), максимальное накопление которого отмечается на 7-е сутки эксперимента: в этом варианте опыта превышение над уровнем контроля составляет 83,7%. С увеличением послеоперационных сроков до 28 суток уровень ФИ снижается на 27,9%, но все еще превышает контрольное значение в 1,4 раза ($p < 0.05$). Полученные данные коррелируют с изменением уровня ДАГ, минимальное содержание которого наблюдается к 7-м суткам эксперимента. В этом варианте опыта концентрация ДАГ снижается относительно контроля на 63,7%. При действии гиалуроната калия достоверных изменений содержания ФИ и ДАГ не наблюдается на протяжении всего периода эксперимента как в проксимальном, так и в дистальном отрезке нервного проводника, что может свидетельствовать об отсутствии опосредованного через фосфоинозитид-специфичную фосфолипазу С

действия гиалуроната калия на изменение уровня компонентов фосфоинозитидного цикла. В серии опытов с введением инсулиноподобного фактора роста-1 было показано, что наиболее выраженные изменения содержания ФИ наблюдаются на 14-е и 21-е сутки эксперимента в проксимальном отрезке нерва, что сопровождается снижением его уровня в среднем на 19,0 и 11,5% соответственно по сравнению с повреждением. Кроме этого, на фоне использования препарата отмечается увеличение уровня ДАГ в среднем на 12,4%, 49,3% и 22,9% к 14-м, 21-м и 28-м суткам после перерезки соответственно по сравнению с повреждением (рис. 5, 6). В дистальном отрезке нерва действие ИФР-1 проявляется в менее выраженной степени по сравнению с его проксимальным участком и не вызывает достоверных изменений исследуемых показателей.

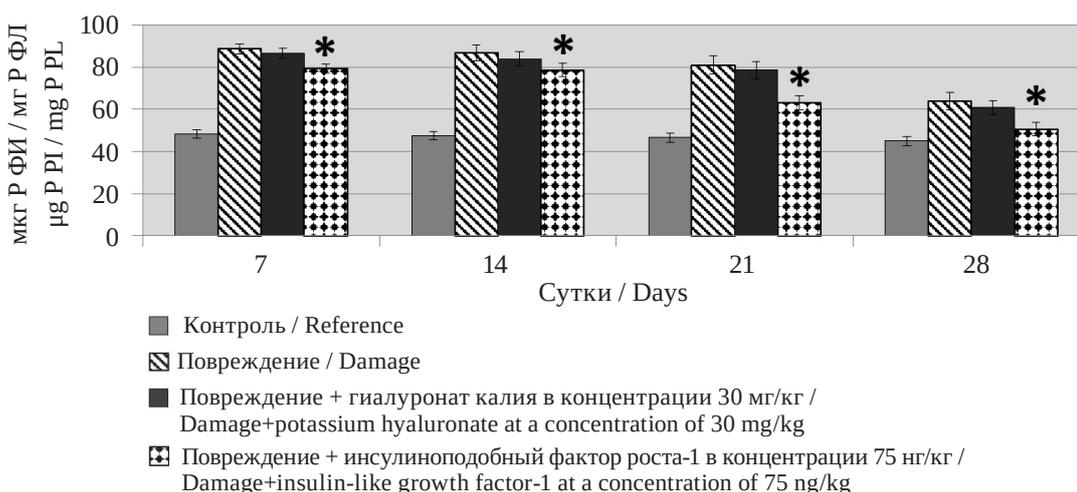


Рис. 5. Динамика изменения содержания ФИ в проксимальном конце седалищного нерва крысы после его повреждения и действия физиологически активных веществ (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 5. Dynamics of changes in the content of PI in the proximal end of the rat sciatic nerve after its damage and the action of physiologically active substances (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

Заключение

Полученные нами результаты позволяют утверждать, что введение гиалуроната калия и инсулиноподобного фактора роста-1 усиливает восстановительные процессы в травмированном нервном проводнике, однако механизмы их действия остаются различными. Учитывая литературные данные [10, 23] и результаты собственных исследований, можно сделать предположение о том, что проявление мембра-

нопротекторных свойств гиалуроната калия реализуется через регуляцию активности мембраносвязанной фосфолипазы A_2 . В литературе есть сведения, указывающие на участие ФЛ A_2 в дегенерационных процессах, происходящих в нервном проводнике [24]. Так, Ca^{2+} -зависимая ФЛ A_2 принимает участие в активации процесса поглощения макрофагами остатков миелина, что является необходимым условием для протекания процессов аксональной регенерации [23]. В результате проведенных экспериментов

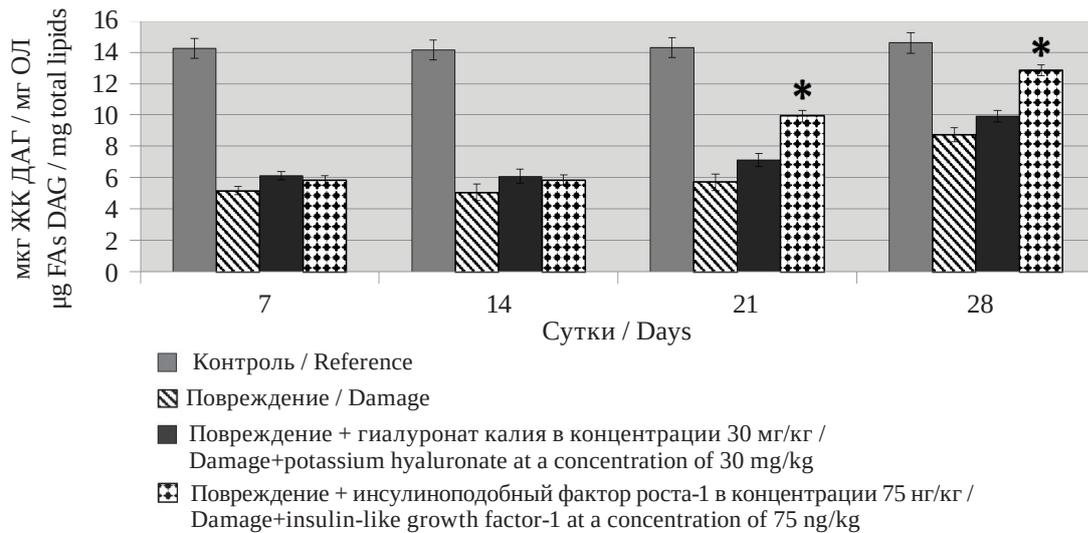


Рис. 6. Динамика изменения концентрации ДАГ в проксимальном конце седалищного нерва крысы после его повреждения и действия физиологически активных веществ: мкг ЖК ДАГ/мг ОЛ – мкг жирных кислот диацилглицерина/мг общих липидов (* – достоверность отличия по отношению к повреждению, $p < 0.05$)

Fig. 6. Dynamics of changes in the concentration of DAG in the proximal end of the rat sciatic nerve after its damage and the action of physiologically active substances: $\mu\text{g FAs DAG / mg total lipids}$ – $\mu\text{g fatty acids of diacylglycerol/mg total lipids}$ (* – the reliability of the difference in relation to damage, $p < 0.05$)

было установлено, что повреждение седалищного нерва сопровождается увеличением активности фосфолипазы A_2 . При этом максимальная ферментативная активность была зафиксирована на 7-е сутки наблюдения, что коррелирует с литературными данными, свидетельствующими об окончании аксональной дегенерации к 14-м суткам после повреждения нерва [12]. С увеличением длительности эксперимента до 28 суток активность фермента несколько снижается, но все еще существенно превышает контрольные значения, что объясняется протеканием репаративных процессов в миелиновых оболочках нервных волокон [5]. Сообщается, что гиалуроновая кислота играет важную роль в защите фосфолипидов синовиальной жидкости от лизиса, осуществляемого фосфолипазой A_2 . Описанный на сегодняшний день механизм действия гиалуроновой кислоты в синовиальной жидкости опосредован рецепторами и включает ингибирование медиаторов воспаления и фагоцитарной функции клеток [25]. При этом наиболее выраженный эффект ГК проявляется на ранних стадиях деградации миелина, а увеличение послеоперационных сроков до 28 суток сопровождается существенным снижением ферментативной активности, значение которой приближается к контрольному. Кроме этого, полученные данные коррелируют

с изменением уровня ЛФЛ и СЖК на фоне действия препарата. Однако отсутствие достоверных изменений уровня ФИ и ДАГ, являющихся компонентами фосфоинозитидного цикла, указывает на то, что гиалуронат калия, вероятнее всего, реализует свое действие посредством ФЛ A_2 -опосредованного пути.

Из литературы известно, что действие ИФР-1 на клетки определяется его связыванием с ИФР-рецептором 1-го типа (ИФР-Р1), который экспрессируется во всех типах клеток, кроме гепатоцитов и Т-лимфоцитов и является важным элементом обеспечения нормального развития организма. Недавние исследования продемонстрировали, что эмбрионы мышей, лишенные ИФР-Р1, имеют дефекты развития легких, кожи, костей, а также неврологические нарушения [31]. Было показано, что внутримышечное введение инсулиноподобного фактора роста-1 способствует интенсификации фосфоинозитидного обмена, накоплению ДАГ и снижению уровня СЖК. Полученные нами результаты исследований согласуются с литературными данными, указывающими на способность ИФР-1 запускать несколько сигнальных путей, связанных с образованием метаболитов липидной природы. Один из них опосредуется активацией фосфоинозитид-специфичной фосфолипазы С, в результате чего количе-



ственное содержание фосфатидилинозитол-4,5-дифосфата (ДФИ) снижается. Распад ДФИ сопровождается образованием диацилглицерина и инозитолтрифосфата, активирующего Ca^{2+} -каналы внутриклеточных депо, через которые Ca^{2+} высвобождается в цитоплазму. Диацилглицерин остается в плазматической мембране и Ca^{2+} -зависимым образом активирует протеинкиназы семейства PKC, PKD, а также ряд ионных каналов. Известно, что данный сигнальный путь регулирует такие важнейшие физиологические функции, как клеточный рост, пролиферацию и дифференцировку [32]. Таким образом, при действии инсулиноподобного фактора роста-1 происходит интенсификация обмена компонентов фосфоинозитидного цикла, что указывает на фосфолипаза С-опосредованный механизм действия ИФР-1 в поврежденных соматических нервах, приводящий в дальнейшем к образованию компонентов фосфатидилинозитол-3-киназного сигнального пути, участвующего в стимуляции экспрессии различных факторов транскрипции, необходимых для аксональной регенерации и восстановления функционирования травмированных нервных проводников [33].

Список литературы

- Gordon T. Peripheral nerve regeneration and muscle reinnervation // *International Journal of Molecular Sciences*. 2020. Vol. 21, iss. 22. P. 8652. <https://doi.org/10.3390/ijms21228652>
- Nocera G., Jacob C. Mechanisms of Schwann cell plasticity involved in peripheral nerve repair after injury // *Cellular and Molecular Life Sciences*. 2020. Vol. 77. P. 3977–3989. <https://doi.org/10.1007/s00018-020-03516-9>
- Mahar M., Cavalli V. Intrinsic mechanisms of neuronal axon regeneration // *Nature Reviews Neuroscience*. 2018. Vol. 19, iss. 6. P. 323–337. <https://doi.org/10.1038/s41583-018-0001-8>
- Xu X., Song L., Li Y., Guo J., Huang S., Du S., Li W., Cao R., Cui S. Neurotrophin-3 promotes peripheral nerve regeneration by maintaining a repair state of Schwann cells after chronic denervation via the TrkC/ERK/c-Jun pathway // *Journal of Translational Medicine*. 2023. Vol. 21, iss. 1. P. 733. <https://doi.org/10.1186/s12967-023-04609-2>
- Xu Y., Liu X., Ahmad M.A., Ao Q., Yu Y., Shao D., Yu T. Engineering cell-derived extracellular matrix for peripheral nerve regeneration // *Materials Today Bio*. 2024. Vol. 27. P. 101125. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2024.101125>
- Altinkaya A., Cebi G., Tanriverdi G., Alkan F., Cetinkale O. Effects of subepineural hyaluronic acid injection on nerve recovery in a rat sciatic nerve defect model // *Turkish Journal of Trauma & Emergency Surgery*. 2023. Vol. 29, iss. 3. P. 277. <https://doi.org/10.14744/tjtes.2022.45908>
- Raghu P., Joseph A., Krishnan H., Singh P., Saha S. Phosphoinositides: Regulators of nervous system function in health and disease // *Frontiers in Molecular Neuroscience*. 2019. Vol. 12. P. 208. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2019.00208>
- González Porto S. A., Domenech N., Blanco F. J., Centeno Cortés A., Rivadulla Fernández C., Álvarez Jorge Á., Sánchez Ibáñez J., Rendal Vázquez E. Intraneural IFG-1 in cryopreserved nerve isografts increase neural regeneration and functional recovery in the rat sciatic nerve // *Neurosurgery*. 2019. Vol. 85, iss. 3. P. 423–431. <https://doi.org/10.1093/neuros/nyy339>
- Ma K., Xu H., Zhang J., Zhao F., Liang H., Sun H., Li P., Zhang S., Wang R., Chen X. Insulin-like growth factor-1 enhances neuroprotective effects of neural stem cell exosomes after spinal cord injury via an miR-219a-2-3p/Y11 mechanism // *Aging (Albany NY)*. 2019. Vol. 11, iss. 24. P. 12278. <https://doi.org/10.18632/aging.102568>
- Ревин В. В. Роль липидов в процессе проведения возбуждения по соматическим нервам : дис. ... д-ра биол. наук. Минск, 1990. 364 с.
- Ревин В. В., Ревина Э. С., Девяткин А. А., Громова Н. В. Роль липидов в функционировании возбудимых биологических мембран. Саранск : Изд-во Морд. ун-та, 2012. 220 с.
- Торховская Т. Н., Ипатов О. М., Захарова Т. С., Кочетова М. М., Халилов Э. М. Клеточные рецепторы к лизофосфолипидам как промоторы сигнальных эффектов (обзор) // *Биохимия*. 2007. Т. 72, № 2. С. 149–158.
- Бердичевец И. Н., Тяжелова Т. В., Шимшилашвили Х. Р., Рогаев Е. И. Лизофосфатидная кислота – липидный медиатор с множеством биологических функций. Пути биосинтеза и механизм действия // *Биохимия*. 2010. Т. 75, № 9. С. 1213–1223. <https://doi.org/10.1134/s0006297910090026>
- Brockerhoff S. E. Phosphoinositides and photoreceptors // *Molecular Neurobiology*. 2011. Vol. 44. P. 420–425. <https://doi.org/10.1007/s12035-011-8208-y>
- Bligh E. G., Dyer W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification // *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*. 1959. Vol. 37, iss. 8. P. 911–917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>
- Scharer C. Diplomarbeit Vergleich von HPLC-ELSD und moderener TLC in der heutigen Phospholipid-Qualitätskontrolle. Basel : Fachhochschule beider, 2001. 48 p.
- Биологические мембраны. Методы / под ред. Дж. Б. Финдлея, У. Г. Эванза. М. : Мир, 1990. 424 с.



18. Handloser D., Widmer V., Reich E. Separation of phospholipids by HPTLC – an investigation of important parameters // *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*. 2008. Iss. 31. P. 1857–1870. <https://doi.org/10.1080/10826070802188940>
19. Morrison W. R., Smith L. M. Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride–methanol // *Journal of Lipid Research*. 1964. Vol. 5, iss. 4. P. 600–608. [https://doi.org/10.1016/S0022-2275\(20\)40190-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)40190-7)
20. Ефремова А. С. Участие кальций-независимой фосфолипазы A₂ в регуляции Ca²⁺-сигнала, вызванного ингибитором кальмодулина в тимоцитах крысы // *Биологические мембраны*. 2008. Т. 25, № 4. С. 292–300.
21. Mekaj A. Y., Morina A. A., Manxhuka-Kerliu S., Neziri B., Duci S. B., Kukaj V., Miftari I. Electrophysiological and functional evaluation of peroneal nerve regeneration in rabbit following topical hyaluronic acid or tacrolimus application after nerve repair // *Nigerian Postgraduate Medical Journal*. 2015. Vol. 22, iss. 3. P. 179–184. <https://doi.org/10.4103/1117-1936.170738>
22. Yamahara K., Yamamoto N., Kuwata F., Nakagawa T. Neuroprotective role of insulin-like growth factor 1 in auditory and other nervous systems // *Histology and Histopathology*. 2022. Vol. 37, iss. 7. P. 609–619. <https://doi.org/10.14670/HH-18-437>
23. Paul J. A., Gregson N. A. An immunohistochemical study of phospholipase A₂ in peripheral nerve during Wallerian degeneration // *Journal of Neuroimmunology*. 1992. Vol. 39, iss. 1-2. P. 31–47. [https://doi.org/10.1016/0165-5728\(92\)90172-h](https://doi.org/10.1016/0165-5728(92)90172-h)
24. Uemura T., Takamatsu K., Ikeda M., Okada M., Kazuki K., Ikada Y., Nakamura H. Transplantation of induced pluripotent stem cell-derived neurospheres for peripheral nerve repair // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2012. Vol. 419, iss. 1. P. 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2012.01.154>
25. Edström A., Brigman M., Ekström P. A. R. Phospholipase A₂ activity is required for regeneration of sensory axons in cultured adult sciatic nerves // *Journal of Neuroscience Research*. 1996. Vol. 43, iss. 2. P. 183–189. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4547\(19960115\)43:2<183::AID-JNR6>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4547(19960115)43:2<183::AID-JNR6>3.0.CO;2-C)
26. Когтева Г. С., Безуглов В. В. Ненасыщенные жирные кислоты как эндогенные биорегуляторы // *Биохимия*. 1998. Т. 63, № 1. С. 6–15.
27. Архипова С. С., Рагинов И. С., Мухитов А. Р., Чельшев Ю. А. Клетки-сателлиты чувствительных нейронов при различных типах травм седалищного нерва крысы // *Морфология*. 2009. Т. 135, № 3. С. 29–34.
28. Iwanicki J. L., Lu K. W., Tausch H. W. Reductions of phospholipase A₂ inhibition of pulmonary surfactant with hyaluronan // *Experimental Lung Research*. 2010. Vol. 36, iss. 3. P. 167–174. <https://doi.org/10.3109/01902140903234186>
29. Nitzan D. W., Nitzan U., Dan P., Yedgar S. The role of hyaluronic acid in protecting surface-active phospholipids from lysis by exogenous phospholipase A₂ // *Rheumatology*. 2001. Vol. 40, iss. 3. P. 336–340. <https://doi.org/10.1093/rheumatology/40.3.336>
30. Кузьменко Т. П., Парчайкина М. В., Ревина Э. С., Гладышева М. Ю., Ревин В. В. Влияние нейротрофических факторов на состав белков при повреждении и регенерации соматических нервов // *Биофизика*. 2023. Т. 68, № 2. С. 334–348. <https://doi.org/10.31857/S0006302923020138>
31. Rajala A., Teel K., Bhat M. A., Batushansky A., Griffin T. M., Purcell L., Rajala R. V. Insulin-like growth factor 1 receptor mediates photoreceptor neuroprotection // *Cell Death & Disease*. 2022. Vol. 13, iss. 7. P. 613. <https://doi.org/10.1038/s41419-022-05074-3>
32. de Figueiredo C. S., Raony Í., Medina S.V., de Mello Silva E., Dos Santos A. A., Giestal-de-Araujo E. Insulin-like growth factor-1 stimulates retinal cell proliferation via activation of multiple signaling pathways // *Current Research in Neurobiology*. 2023. Vol. 4. P. 100068. <https://doi.org/10.1016/j.crneur.2022.100068>
33. Kermer P., Klöcker N., Labes M., Bähr M. Insulin-like growth factor-I protects axotomized rat retinal ganglion cells from secondary death via PI3-K-dependent Akt phosphorylation and inhibition of caspase-3 *in vivo* // *Journal of Neuroscience*. 2000. Vol. 20, iss. 2. P. 722–728. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.20-02-00722.2000>

References

1. Gordon T. Peripheral nerve regeneration and muscle reinnervation. *International Journal of Molecular Sciences*, 2020, vol. 21, iss. 22, pp. 8652. <https://doi.org/10.3390/ijms21228652>
2. Nocera G., Jacob C. Mechanisms of Schwann cell plasticity involved in peripheral nerve repair after injury. *Cellular and Molecular Life Sciences*, 2020, vol. 77, pp. 3977–3989. <https://doi.org/10.1007/s00018-020-03516-9>
3. Mahar M., Cavalli V. Intrinsic mechanisms of neuronal axon regeneration. *Nature Reviews Neuroscience*, 2018, vol. 19, iss. 6, pp. 323–337. <https://doi.org/10.1038/s41583-018-0001-8>
4. Xu X., Song L., Li Y., Guo J., Huang S., Du S., Li W., Cao R., Cui S. Neurotrophin-3 promotes peripheral nerve regeneration by maintaining a repair state of Schwann cells after chronic denervation via the TrkC/ERK/c-Jun pathway. *Journal of Translational Medicine*, 2023, vol. 21, iss. 1, pp. 733. <https://doi.org/10.1186/s12967-023-04609-2>
5. Xu Y., Liu X., Ahmad M.A., Ao Q., Yu Y., Shao D., Yu T. Engineering cell-derived extracellular matrix for peripheral nerve regeneration. *Materials Today*



- Bio, 2024, vol. 27, pp. 101125. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2024.101125>
6. Altinkaya A., Cebi G., Tanrıverdi G., Alkan F., Cektinkale O. Effects of subepineural hyaluronic acid injection on nerve recovery in a rat sciatic nerve defect model. *Turkish Journal of Trauma & Emergency Surgery*, 2023, vol. 29, iss. 3, pp. 277. <https://doi.org/10.14744/tjtes.2022.45908>.
 7. Raghu P., Joseph A., Krishnan H., Singh P., Saha S. Phosphoinositides: Regulators of nervous system function in health and disease. *Frontiers In Molecular Neuroscience*, 2019, vol. 12, pp. 208. <https://doi.org/10.3389/fnmol.2019.00208>
 8. González Porto S. A., Domenech N., Blanco F. J., Centeno Cortés A., Rivadulla Fernández C., Álvarez Jorge Á., Sánchez Ibáñez J., Rendal Vázquez E. Intra-neural IFG-1 in cryopreserved nerve isografts increase neural regeneration and functional recovery in the rat sciatic nerve. *Neurosurgery*, 2019, vol. 85, iss. 3, pp. 423–431. <https://doi.org/10.1093/neuros/nyy339>
 9. Ma K., Xu H., Zhang J., Zhao F., Liang H., Sun H., Li P., Zhang S., Wang R., Chen X. Insulin-like growth factor-1 enhances neuroprotective effects of neural stem cell exosomes after spinal cord injury via an miR-219a-2-3p/YY1 mechanism. *Aging (Albany NY)*, 2019, vol. 11, iss. 24, pp. 12278. <https://doi.org/10.18632/aging.102568>
 10. Revin V. V. *The Role of Lipids in the Process of Excitation along Somatic Nerves*. Diss. Dr. Sci. (Biol.). Minsk, 1990. 364 p. (in Russian).
 11. Revin V. V., Revina E. S., Devyatkin A. A., Gromova N. V. *Rol' lipidov v funkcionirovanii vzbudimyykh biologicheskikh membran* [The role of lipids in the functioning of excitable biological membranes]. Saransk, Mordovian University Press, 2012. 220 p. (in Russian).
 12. Torkhovskaya T. N., Ipatova O. M., Zakharova T. S., Kochetova M. M., Khalilov E. M. Cellular receptors for lysophospholipids as promoters of signaling effects (review). *Biochemistry*, 2007, vol. 72, no. 2, pp. 149–158 (in Russian).
 13. Berdichevets I. N., Tyazhyova T. V., Shimshilashvili H. R., Rogaev E. I. Lysophosphatidic acid is a lipid mediator with many biological functions. Ways of biosynthesis and mechanism of action. *Biochemistry*, 2010, vol. 75, no. 9, pp. 1213–1223 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/s0006297910090026>
 14. Brockerhoff S. E. Phosphoinositides and photoreceptors. *Molecular Neurobiology*, 2011, vol. 44, pp. 420–425. <https://doi.org/10.1007/s12035-011-8208-y>
 15. Bligh E. G., Dyer W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 1959, vol. 37, iss. 8, pp. 911–917. <https://doi.org/10.1139/o59-099>
 16. Scharer C. *Diplomarbeit Vergleich von HPLC-ELSD und moderener TLC in der heutigen Phospholipid-Qualitätskontrolle*. Basel, Fachhochschule beider, 2001. 48 p.
 17. Findlay J. B. C., Evans W. H., eds. *Biologicheskie membrany. Metody* [Biological membranes. A practical approach]. Moscow, Mir, 1990. 424 p. (in Russian).
 18. Handloser D., Widmer V., Reich E. Separation of phospholipids by HPTLC – an investigation of important parameters. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2008, iss. 3, pp. 1857–1870. <https://doi.org/10.1080/10826070802188940>
 19. Morrison W. R., Smith L. M. Preparation of fatty acid methyl esters and dimethylacetals from lipids with boron fluoride–methanol. *Journal of Lipid Research*, 1964, vol. 5, iss. 4, pp. 600–608. [https://doi.org/10.1016/S0022-2275\(20\)40190-7](https://doi.org/10.1016/S0022-2275(20)40190-7)
 20. Efremova A. S. Participation of calcium-independent phospholipase A₂ in the regulation of the Ca²⁺ signal caused by a calmodulin inhibitor in rat thymocytes. *Biological Membranes*, 2008, vol. 25, no. 4, pp. 292–300 (in Russian).
 21. Mekaj A. Y., Morina A. A., Manxhuka-Kerliu S., Neziri B., Duci S. B., Kukaj V., Miftari I. Electrophysiological and functional evaluation of peroneal nerve regeneration in rabbit following topical hyaluronic acid or tacrolimus application after nerve repair. *Nigerian Postgraduate Medical Journal*, 2015, vol. 22, iss. 3, pp. 179–184. <https://doi.org/10.4103/1117-1936.170738>
 22. Yamahara K., Yamamoto N., Kuwata F., Nakagawa T. Neuroprotective role of insulin-like growth factor 1 in auditory and other nervous systems. *Histology and Histopathology*, 2022, vol. 37, iss. 7, pp. 609–619. <https://doi.org/10.14670/HH-18-437>
 23. Paul J. A., Gregson N. A. An immunohistochemical study of phospholipase A₂ in peripheral nerve during Wallerian degeneration. *Journal of Neuroimmunology*, 1992, vol. 39, iss. 1-2, pp. 31–47. [https://doi.org/10.1016/0165-5728\(92\)90172-h](https://doi.org/10.1016/0165-5728(92)90172-h)
 24. Uemura T., Takamatsu K., Ikeda M., Okada M., Kazuki K., Ikada Y., Nakamura H. Transplantation of induced pluripotent stem cell-derived neurospheres for peripheral nerve repair. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2012, vol. 419, iss. 1, pp. 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2012.01.154>
 25. Edström A., Briggman M., Ekström P. A. R. Phospholipase A₂ activity is required for regeneration of sensory axons in cultured adult sciatic nerves. *Journal of Neuroscience Research*, 1996, vol. 43, iss. 2, pp. 183–189. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4547\(19960115\)43:2<183::AID-JNR6>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4547(19960115)43:2<183::AID-JNR6>3.0.CO;2-C)
 26. Kogteva G. S., Bezuglov V. V. Unsaturated fatty acids as endogenous bioregulators. *Biochemistry*, 1998, vol. 63, no. 1, pp. 6–15 (in Russian).
 27. Arkhipova S. S., Raginov I. S., Mukhitov A. R., Chelyshev Yu. A. Satellite cells of sensitive neurons in various types of injuries of the rat sciatic nerve. *Morphology*, 2009, vol. 135, no. 3, pp. 29–34 (in Russian).



28. Iwanicki J. L., Lu K. W., Taeusch H. W. Reductions of phospholipase A₂ inhibition of pulmonary surfactant with hyaluronan. *Experimental Lung Research*, 2010, vol. 36, iss. 3, pp. 167–174. <https://doi.org/10.3109/01902140903234186>
29. Nitzan D. W., Nitzan U., Dan P., Yedgar S. The role of hyaluronic acid in protecting surface-active phospholipids from lysis by exogenous phospholipase A₂. *Rheumatology*, 2001, vol. 40, iss. 3, pp. 336–340. <https://doi.org/10.1093/rheumatology/40.3.336>
30. Kuzmenko T. P., Parchaykina M. V., Revina E. S., Gladysheva M. Yu., Revin V. V. Influence of Neurotrophic Factors on Protein Composition during Somatic Nerve Injury and Regeneration. *Biophysics*, 2023, vol. 68, iss. 2, pp. 259–271. <https://doi.org/10.1134/S0006350923020136>
31. Rajala A., Teel K., Bhat M. A., Batushansky A., Griffin T.M., Purcell L., Rajala R. V. Insulin-like growth factor 1 receptor mediates photoreceptor neuroprotection. *Cell Death & Disease*, 2022, vol. 13, iss. 7, pp. 613. <https://doi.org/10.1038/s41419-022-05074-3>
32. de Figueiredo C. S., Raony Í., Medina S. V., de Mello Silva E., Dos Santos A. A., Giestal-de-Araujo E. Insulin-like growth factor-1 stimulates retinal cell proliferation via activation of multiple signaling pathways. *Current Research in Neurobiology*, 2023, vol. 4, pp. 100068. <https://doi.org/10.1016/j.crneur.2022.100068>
33. Kermer P., Klöcker N., Labes M., Bähr M. Insulin-like growth factor-I protects axotomized rat retinal ganglion cells from secondary death via PI3-K-dependent Akt phosphorylation and inhibition of caspase-3 *in vivo*. *Journal of Neuroscience*, 2000, vol. 20, iss. 2, pp. 722–728. <https://doi.org/10.1523/jneurosci.20-02-00722.2000>

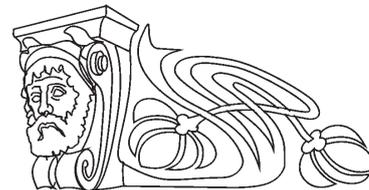
Поступила в редакцию: 30.08.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024;
принята к публикации 25.09.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 30.08.2024; approved after reviewing 20.09.2024;
accepted for publication 25.09.2024; published 25.12.2024



Научная статья

УДК 616-001.186-044.332

Эктацитометрия: определение характеристик эритроцитов жителей ХМАО-Югры на фоне употребления природного цеолита



А. П. Вохминцев

Тюменский государственный медицинский университет Минздрава России, 625023, г. Тюмень, ул. Одесская, д.54

Вохминцев Андрей Петрович, кандидат биологических наук, доцент кафедры медицинской информатики и биологической физики, 646224@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3044-5580>

Аннотация. Исследовано влияние диеты, содержащей природный цеолит (клиноптилолит), на деформируемость красных клеток крови добровольцев обоих полов широкого возрастного диапазона, проживающих в ХМАО-Югре (г. Ханты-Мансийск). Способность эритроцитов к упругой деформации исследовалась с помощью метода лазерной дифрактометрии, заключающегося в получении дифракционной картины от тонкого слоя суспензии эритроцитов, находящейся в сдвиговом потоке, и последующей цифровой обработки распределения интенсивности дифрагированного поля. Природные цеолиты, согласно литературным данным, обладают антиоксидантными, мембранопротекторными и гематостимулирующими свойствами. Показано, что употребление добровольцами цеолитового порошка в течение 30 дней вызывает повышение индекса деформируемости эритроцитов по сравнению с измерениями, проведенными до начала исследования. Такие изменения стали результатом достоверного усиления эритропоэза и снижения процессов липопероксидации. Полученные результаты свидетельствуют о многогранной роли цеолитов в обеспечении нормального функционирования организма человека, проживающего на территориях с дискомфортными климато-географическими условиями.

Ключевые слова: лазерная дифрактометрия, эритроциты, природный цеолит, эктацитометр, деформируемость, адаптация, дискомфортные территории

Для цитирования: Вохминцев А. П. Эктацитометрия: определение характеристик эритроцитов жителей ХМАО-Югры на фоне употребления природного цеолита // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-461-472>, EDN: UPLNVO

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Ektacytometry: Characterization of erythrocytes of residents of KhMAO-Yugra treated with natural zeolites

A. P. Vokhmintsev

Tyumen State Medical University, 54 Odesskaya St., Tyumen 625023, Russia

Andrei P. Vokhmintsev, 646224@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3044-5580>

Abstract. The effect of a diet containing natural zeolite (clinoptilolite) on the deformability of red blood cells of volunteers of both sexes, of a wide age range living in KhMAO-Yugra (Khanty-Mansiysk), was studied. Natural zeolites, according to literature data, have antioxidant, membrane-protective and hematostimulating properties. It has been shown that the use of zeolite powder by volunteers for 30 days causes an increase in the erythrocyte deformability index (determined by laser diffractometry) compared to measurements taken before the start of the study. Such changes were the result of a significant increase in erythropoiesis and a decrease in lipoperoxidation processes. The results obtained indicate the multifaceted role of zeolites in ensuring the normal functioning of the human body living in areas with uncomfortable climatic and geographical conditions.

Keywords: laser diffractometry, erythrocytes, natural zeolite, ectacytometer, deformability, adaptation, hypothermia, uncomfortable territories

For citation: Vokhmintsev A. P. Ektacytometry: Characterization of erythrocytes of residents of KhMAO-Yugra treated with natural zeolites. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 461–472 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-461-472>, EDN: UPLNVO

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)



Введение

Север Тюменской области является природной зоной, характеризующейся совершенно особыми климатическими условиями. Все живые организмы на Севере, включая человека, регулярно подвергаются воздействию низких температур. Система крови оперативно реагирует на гипотермию и играет важную роль в поддержании гомеостаза организма в условиях экстремальных факторов внешней среды [1, 2].

Основной антигипоксический механизм крови осуществляется эритроцитами. Эти клетки первыми реагируют на изменения в организме и являются активными участниками реакций гематологического стресса [3, 4]. В условиях гипоксии эритроциты не только обеспечивают кислородный гомеостаз, но и, взаимодействуя с клетками крови и тканями, участвуют в антистрессовых механизмах [5].

Как показали исследования «пионеров» северной адаптации В. П. Казначеева [6] и А. П. Авцына [7], поддержание нормального кислородного гомеостаза организма в условиях Заполярья и приравненных к ним территорий дается системе эритронов очень нелегко. Влияние на организм человека холода как экстремального фактора среды приводит к гормональным сдвигам, усилению катаболизма, росту оксидативного стресса [8, 9]. Нарастание липопероксидации – перекисного окисления липидов (ПОЛ) в мембранах эритроцитов неминуемо ведет к снижению деформабильности – способности красных клеток крови к упругой деформации. Данная физическая характеристика оказывает огромное влияние на реологическую картину крови как неньютоновской жидкости и конечную оксигенацию органов и тканей.

Деформабильность эритроцитов характеризуется индексом деформируемости (ID). Зависимость ID от напряжения сдвига характеризует способность эритроцитов к деформируемости при различных скоростях сдвига.

Рядом исследователей [10, 11] было установлено, что процессы ПОЛ могут существенно снижаться частицами цеолитов. Данная группа минералов, важнейшим из которых является клиноптилолит, представлена микропористыми водными алюмосиликатами, биологическая активность которых по-прежнему привлекает внимание специалистов в области адаптации.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение ID эритроцитов жителей Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО-

Югры) на фоне употребления природного цеолита в качестве минеральной добавки. Для этого нами проведено исследование, участниками которого стали практически здоровые испытуемые широкого возрастного диапазона.

Материалы и методы

В исследовании приняли участие 110 человек I группы здоровья мужского ($n = 47$) и женского ($n = 63$) пола, родившиеся или проживающие на территории ХМАО-Югра (г. Ханты-Мансийск) более 15 лет. Все испытуемые были разделены на группы, отражающие участие человека в трудовом процессе: 18–21 год – находящиеся на пороге трудовой деятельности, студенты вузов, ссузов; 22–35 лет – лица, активно участвующие в трудовом процессе; 35–60 лет – опытные профессионалы, управленцы, лица, ценные в социальном отношении; 60 лет и более – пенсионеры, лица, передающие свой опыт подрастающему поколению.

Группой сравнения служили 103 жителя г. Тюмени, расположенного на юге Тюменской области, аналогичного возрастного диапазона и состояния здоровья.

Критерии включения добровольцев в исследование:

- 1) наличие добровольного информированного согласия на участие в исследовании;
- 2) отсутствие острых либо хронических заболеваний, подлежащих диспансерному наблюдению при низком или умеренном сердечно-сосудистом риске.

Для исключения добровольцев из исследования были выбраны следующие критерии:

- 1) отказ от участия в обследовании для исследования;
- 2) наличие острых заболеваний либо наличие хронических заболеваний.

Обследование добровольцев проводили в весенние месяцы.

В эксперименте был использован порошкообразный природный цеолит (клиноптилолит) Холинского месторождения (Забайкальский край) производства ЗАО НПФ «Новь» (г. Новосибирск). Минерал представлял собой естественную природную смесь алюмосиликатов седьмой минералогической группы с преобладанием клиноптилолита с химической формулой $\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{O}_{72}) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Дисперсность составляла $0,35 \pm 0,05$ мм. Жители ХМАО-Югры принимали цеолит согласно рекомендациям [12] по 1,25 г порошка 2 раза в день (утром и вечером)



за 30 мин до еды, запивая 100 мл воды. Длительность приема цеолита составила 30 дней с пятидневным перерывом в середине курса.

Забор крови у испытуемых производился из локтевой вены утром, строго натощак. В дальнейшем определяли ID эритроцитов, а также вспомогательные морфологические и биохимические показатели.

Набор материала осуществлялся на базах окружной клинической больницы (г. Ханты-Мансийск), кафедры медицинской и биологической химии Ханты-Мансийской государственной медицинской академии (ХМГМА), лаборатории эволюционной и популяционной физиологии Тюменского государственного университета (ТюмГУ), кафедры медицинской информатики и биофизики Тюменского государственного медицинского университета (ТюмГМУ).

В данной работе для измерения ID нами был использован портативный эктацитометр – прибор, разработанный и сконструированный на кафедре анатомии и физиологии человека и животных ТюмГУ [13] (рис. 1). Функционирование прибора основано на принципах лазерной дифрактометрии.

Кювета эктацитометра, выполненная из оргстекла, образована двумя цилиндрами разного диаметра. Усилие сдвига создавалось путем вращения нижнего стакана кюветы (5), оснащенного серводвигателем (3) с дискретным переключением скоростей относительно верхнего – неподвижного стакана (6). Ширина зазора между цилиндрическими стаканами (8) составляла 0,5 мм. Вращая нижний стакан относительно неподвижного верхнего, серводвигатель обеспечивал изменение сдвигового напряжения в широком диапазоне от 0 до 49 Н/м².

Оптическая часть прибора состояла из He-Ne-лазера ГН 3-1 с мощностью пучка 1,9-10 мВт на длине волны 632,8 нм (1). Лазерный пучок, прошедший через стенки обоих цилиндров и слой исследуемой суспензии эритроцитов, проецировался на полупроницаемый экран (9). Полученная дифракционная картина представляла собой совокупность дифракционных картин тысяч эритроцитов, проходящих через пучок лазера. Дифракционная картина динамики деформируемости эритроцитов записывалась при помощи видеокамеры (11) в видеофайлы (использовалась программа Movie Maker). ID эритроцитов определяли как частное разности и суммы большой и малой полуосей эллипсов дифракционных картин при помощи специализированной программы Ecto-1.

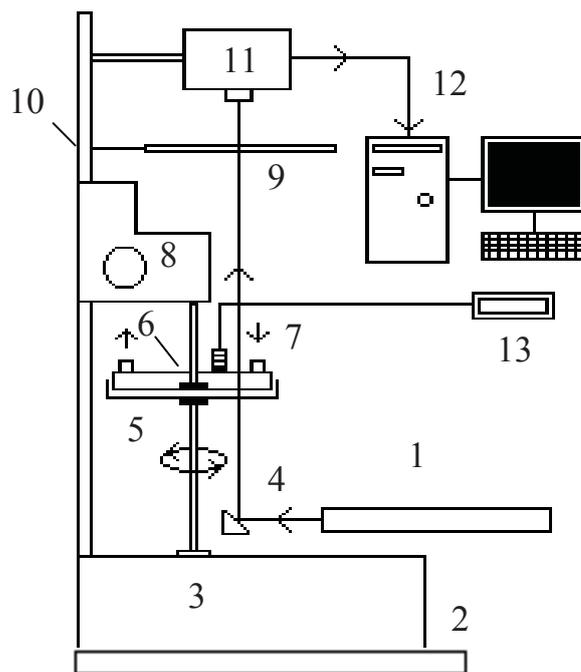


Рис. 1. Схема портативного эктацитометра: 1 – лазер; 2 – металлическая опора; 3 – серводвигатель; 4 – зеркало; 5 – нижний цилиндрический стакан ячейки Куэтта с пробой крови; 6 – верхний цилиндрический стакан ячейки Куэтта с водяным термостатом; 7 – датчик температуры; 8 – механизм регулирования ширины реологического зазора; 9 – экран; 10 – вертикальный крепежный стержень; 11 – цифровая видеокамера; 12 – персональный компьютер; 13 – цифровое табло термодатчика

Fig. 1. Diagram of a portable ectacytometer: 1 – laser; 2 – metal support; 3 – servo motor; 4 – mirror; 5 – lower cylindrical cup of the Couette cell with a blood sample; 6 – upper cylindrical cup of the Couette cell with a water thermostat; 7 – temperature sensor; 8 – rheological gap width control mechanism; 9 – screen; 10 – vertical mounting rod; 11 – digital video camera; 12 – personal computer; 13 – digital display of the thermal sensor

Для определения числа эритроцитов и общей концентрации гемоглобина (Hb) в крови использовался автоматический гематологический анализатор («Coulter MaxM», Beckman Coulter Inc., США).

Для экстракции липидов мембран эритроцитов использовали смесь растворителя гептан – изопропиловый спирт в объемном соотношении 1:1. Содержание вторичных продуктов ПОЛ (малоновый диальдегид, (МДА)) оценивали фотометрически на фотоэлектроколориметре «КФК-2» (Россия), согласно инструкциям к наборам фирмы «Pliva – Lachema» (Чехия).

Статистическая обработка данных проводилась с помощью программы Microsoft Excel. Оценку вели методами вариационной статистики. Определяли среднее значение (M) и стан-



дартную ошибку средней (m). Достоверность различий определяли по t -критерию Стьюдента. Различия считались статистически значимыми при уровне достоверности $p < 0,05$.

Все проведенные процедуры соответствовали этическим стандартам институционального и/или национального исследовательского комитета, а также Хельсинкской декларации 1964 г. и ее более поздним поправкам или сопоставимым этическим стандартам, что подтверждается заключением локального этического комитета ХМГМА (протокол заключения № 48 от 07.06.2019 г.).

Результаты и их обсуждение

Показатели ID эритроцитов у обследованных групп

Деформабильность эритроцитов северян (рис. 2, 3) в среднем была ниже таковой у тюменцев (рис. 4, 5). На графике зависимости индекса деформируемости (ID) эритроцитов от усилия сдвига заметно, что эритроциты жителей ХМАО-Югры на малых скоростях сдвига ($\tau = 5,2 - 17,5$ Н/м²) демонстрируют деформабильность, схожую с наблюдаемой в южной популяции.

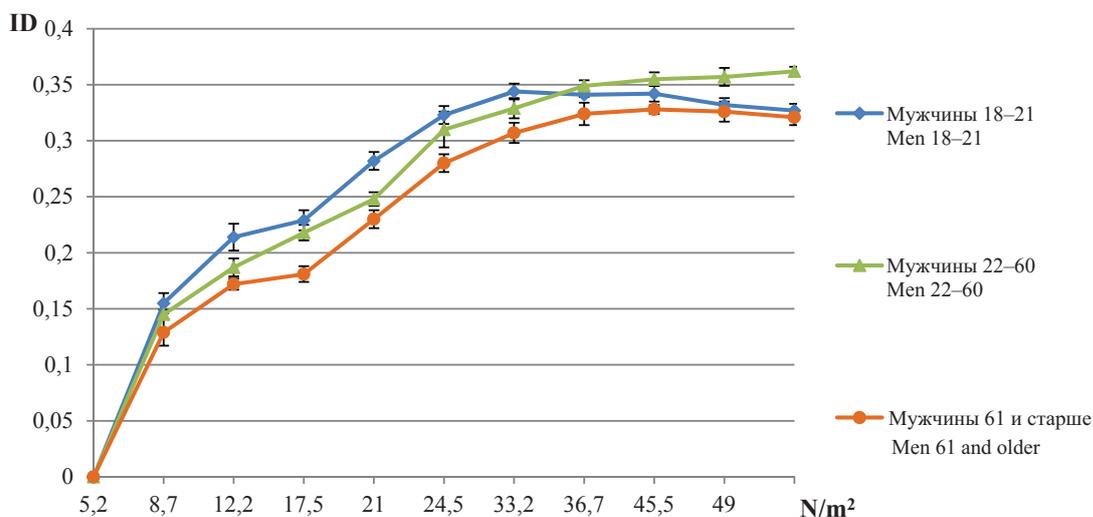


Рис. 2. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов мужчин первой группы здоровья (ID), проживающих на территории ХМАО-Югры, от усилия сдвига (N/m²), $M \pm m$
Fig. 2. Dependence of the erythrocyte deformability index (ID) of men of the first health group living in the territory of the KhMAO-Yugra on the shear force (N/m²), $M \pm m$

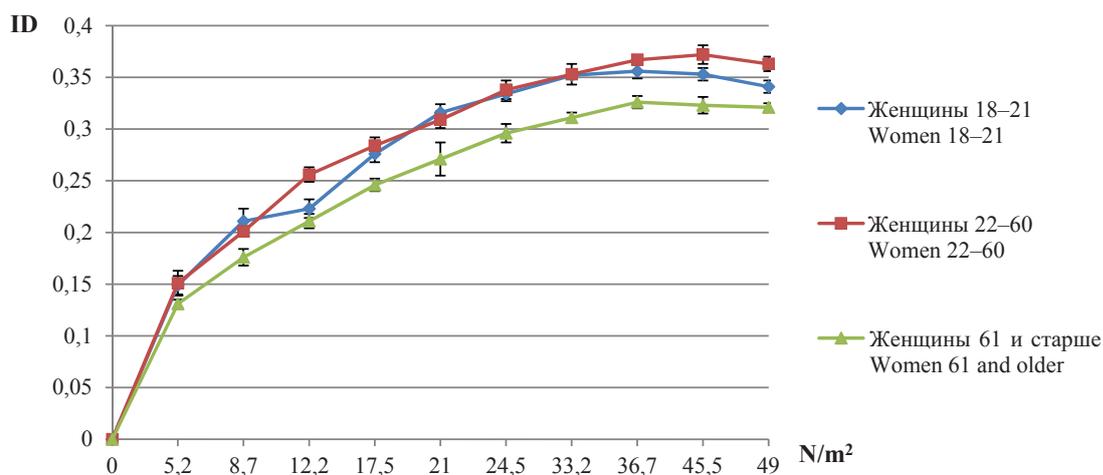


Рис. 3. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов (ID) женщин первой группы здоровья, проживающих на территории ХМАО-Югры, от усилия сдвига (N/m²) ($M \pm m$)
Fig. 3. The dependence of the erythrocyte deformability index (ID) of women of the first health group living in the territory of the KhMAO-Yugra on the shear force (N/m²) ($M \pm m$)

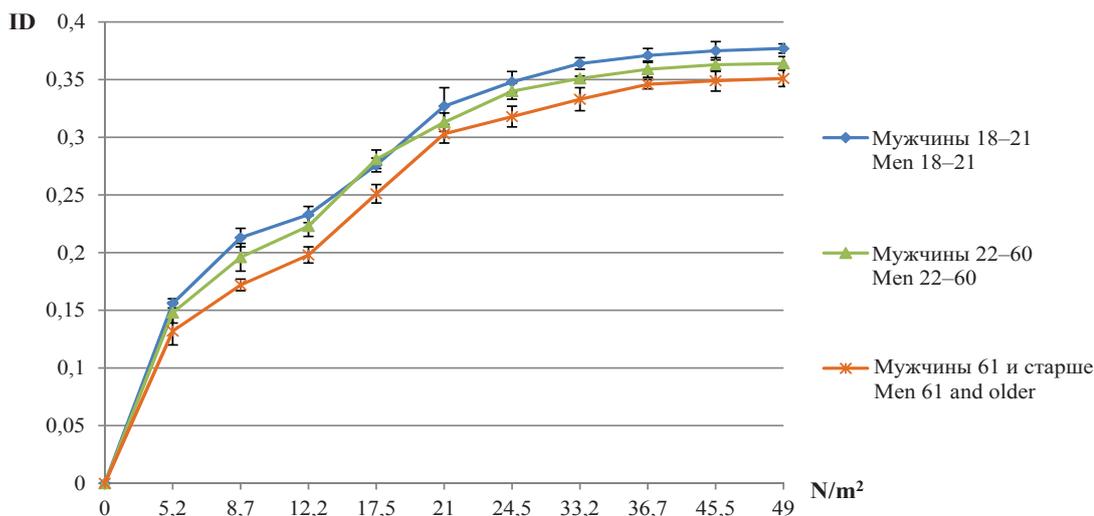


Рис. 4. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов (ID) мужчин первой группы здоровья, проживающих в г. Тюмени, от усилия сдвига (N/m^2) ($M \pm m$)

Fig. 4. Dependence of the erythrocyte deformability index (ID) of men of the first health group living in Tyumen on the shear force (N/m^2) ($M \pm m$)

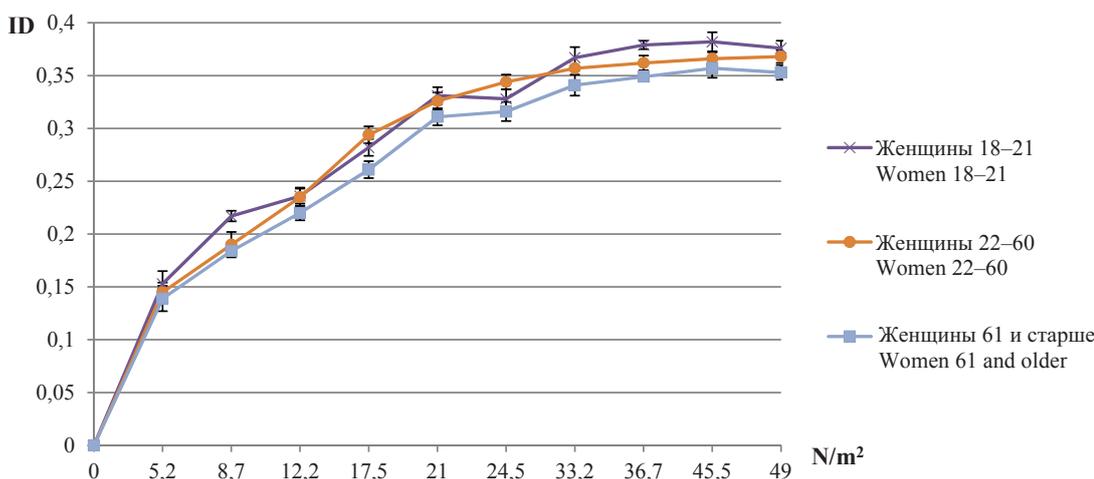


Рис. 5. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов (ID) женщин первой группы здоровья, проживающих в г. Тюмени, от усилия сдвига (ID) ($M \pm m$)

Fig. 5. Dependence of the erythrocyte deformability index of women (ID) of the first health group living in Tyumen on the shear force (ID) ($M \pm m$)

На средних ($\tau = 17,5 - 24,5 N/m^2$) и на высоких ($\tau = 24,5 - 49 N/m^2$) скоростях сдвига наблюдалась иная картина: ID был ниже аналогичных показателей обследованных тюменцев.

Наиболее заметные отличия ID наблюдались в первой возрастной группе как у женщин (меньше в среднем на 7,5%, $p < 0,05$), так и у мужчин (меньше в среднем на 11%, $p < 0,05$). Рядом авторов [14, 15] подобные изменения на диаграммах объясняются превалирующим влиянием на деформируемость мембраны эритроцитов и подмембранных структур высоких скоростей сдвига.

Рост механической резистентности мембран эритроцитов, наблюдаемый на данном этапе исследования, может свидетельствовать о компенсаторной приспособляемости красных клеток крови при высоких напряжениях сдвига в ответ на адаптационные реакции.

Для проверки гипотезы о причинах описанных выше микрореологических различий крови северной и южной популяции жителей Тюменской области нами были проведены дополнительные тесты: исследовано общее количество эритроцитов в венозной крови, а также получены данные о содержании гемоглобина (Hb) и продуктов ПОЛ в эритроцитах.



Показатели общего количества эритроцитов, содержания Hb и интенсивности процессов ПОЛ у обследованных групп

В наших наблюдениях показатели крови жителей г. Ханты-Мансийска достоверно ($p < 0,05$) отличались сниженным количеством эритроцитов в циркулирующей крови, нежели у тюменцев на фоне практически одинаковой концентрации Hb в обеих популяциях (табл. 1–3). В первой и второй возрастных

группах женщин обращает на себя внимание более низкое количество эритроцитов (в среднем на 10%). Кровь женщин старшей возрастной группы, напротив, демонстрировала повышенное содержание эритроцитов – на 11% ($p < 0,05$) – по сравнению с южными ровесницами, что мы склонны связывать с более высокими энергетическими затратами на адаптацию в климато-географических условиях ХМАО-Югры.

Таблица 1 / Table 1

Количество эритроцитов, концентрация гемоглобина и состояние процессов липопероксидации в мембране эритроцитов мужчин и женщин первой группы здоровья, проживающих на территории ХМАО-Югры, ($M \pm m$)
The number of erythrocytes, hemoglobin concentration and the state of lipoperoxidation processes in the erythrocyte membrane of men and women of the first health group living in the territory of KhMAO-Yugra ($M \pm m$)

Возраст (годы) / Age (years)	Пол / Sex	<i>n</i>	Эритроциты, $10^{12}/л$ / Erythrocytes, $10^{12}/l$	Гемоглобин (Hb), г/л / Hemoglobin (Hb), g/l	Малоновый диальдегид, нмоль/мг / Malondialdehyde, nmol/mg
18–21	м	19	4.89±0.35	139.25±1.10	3.90±0.23
	ж	21	3.93±0.34	120.97±1.47	4.01±0.21
22–60	м	24	5.05±0.33	145.41±3.59*	4.52±0.24
	ж	23	3.74±0.25	123.65±3.52	4.39±0.29
> 61	м	17	4.57±0.31	141.32±1.17	4.51±0.27
	ж	19	4.62±0.21	119.80±0.87	4.26±0.27

Примечание. * – значимые различия между показателями по возрасту, *n* – число обследованных лиц.
 Note. * – significant differences between indicators by age, *n* is the number of examined persons.

Таблица 2 / Table 2

Количество эритроцитов, концентрация гемоглобина и состояние процессов липопероксидации в мембране эритроцитов мужчин и женщин первой группы здоровья, проживающих на территории г. Тюмени, ($M \pm m$)
The number of erythrocytes, hemoglobin concentration and the state of lipoperoxidation processes in the erythrocyte membrane of men and women of the first health group living in the territory of Tyumen ($M \pm m$)

Возраст (годы) / Age (years)	Пол / Sex	<i>n</i>	Эритроциты, $10^{12}/л$ / Erythrocytes, $10^{12}/l$	Гемоглобин (Hb), г/л / Hemoglobin (Hb), g/l	Малоновый диальдегид, нмоль/мг / Malondialdehyde, nmol/mg
18–21	м	19	4.92±0.26	137.03±0.97	3.41±0.09
	ж	17	4.31±0.33	123.31±1.12	3.64±0.12
22–60	м	22	5.12±0.34*	143.12±4.23*	4.23±0.17
	ж	19	4.23±0.24	128.81±3.71	4.45±0.22*
> 61	м	15	4.88±0.17	140.55±1.04*	4.17±0.23
	ж	11	4.18±0.13	122.13±0.92	4.28±0.30

Примечание. * – значимые различия между показателями по возрасту, *n* – число обследованных лиц.
 Note. * – significant differences between indicators by age, *n* is the number of examined persons.

Количество эритроцитов, концентрация гемоглобина и состояние процессов липопероксидации в мембране эритроцитов мужчин и женщин первой группы здоровья, проживающих на территории ХМАО-Югры, после употребления цеолита ($M \pm m$)
The number of erythrocytes, hemoglobin concentration and the state of lipoperoxidation processes in the erythrocyte membrane of men and women of the first health group living in the territory of KhMAO-Yugra after consuming zeolite ($M \pm m$)

Возраст (годы) / Age (years)	Пол / Sex	<i>n</i>	Эритроциты, $10^{12}/л$ / Erythrocytes, $10^{12}/l$	Гемоглобин (Hb), г/л / Hemoglobin (Hb), g/l	Малоновый диальдегид, нмоль/мг / Malondialdehyde, nmol/mg
18–21	м	19	5.06±0.67	147.83±1.29 [#]	3.26±0.37
	ж	21	4.61±0.28 [#]	127.63±2.12* [#]	3.13±0.27 [#]
22–60	м	24	5.44±0.41*	156.41±4.59	3.61±0.17 [#]
	ж	23	4.46±0.60	134.16±5.13	3.11±0.41 [#]
> 61	м	17	5.21±0.26 [#]	154.13±1.17 [#]	3.55±0.31 [#]
	ж	19	4.98±0.33*	137.23±1.31 [#]	3.16±0.20 [#]

Примечание. * – значимые различия между показателями по возрасту. Достоверность: [#] – $p < 0,05$ рассчитана по отношению к начальному этапу исследования, *n* – число обследованных лиц.

Note. * – significant differences between indicators by age. Reliability: [#] – $p < 0.05$ is calculated in relation to the initial stage of the study, *n* is the number of examined persons.

У обследованных нами северян содержание МДА – продукта ПОЛ – было достоверно выше во всех обследованных группах мужчин (в среднем на 10%, $p < 0,05$) чем у южан. У женщин подобная тенденция отмечена лишь в младшей возрастной группе.

Учитывая более высокие значения концентрации МДА, характеризующие процессы ПОЛ в мембранах эритроцитов, показанная динамика изменения ID эритроцитов кажется нам закономерной.

Показатели ID эритроцитов, общего количества эритроцитов, содержания Hb и интенсивности процессов ПОЛ у обследованных групп, проживающих в ХМАО-Югре, после употребления природного цеолита

Употребление добровольцами порошкообразного природного цеолита Холинского месторождения заметно повлияло на исследуемые параметры красной крови у обследованных лиц. Увеличение ID эритроцитов было отмечено у всех групп лиц (рис. 6, 7). Обращает на себя внимание более высокая аппроксимация кривой деформабильности с экспонентой.

Примечательно увеличение ID на высоких скоростях сдвига по сравнению с контрольными замерами до начала употребления цеолита, что мы склонны связывать со снижением активности процессов ПОЛ и стабилизацией эритроцитарной мембраны и цитоскелета.

Измерение концентрации МДА в мембранах эритроцитов обследованных северян подтвердило эту гипотезу.

Содержание МДА было значительно ниже, чем до начала употребления цеолита во всех группах лиц. Среднее снижение вторичных продуктов ПОЛ по всем вышеуказанным группам обследованных лиц составило 26% ($p < 0,05$).

Аналогичным образом наблюдалось повышение содержания эритроцитов (см. табл. 1, 2) (в среднем на $0,49 \cdot 10^{12}/л$, 11%, $p < 0,05$), повышение концентрации Hb (в среднем на 8,37 г/л, 7,5%, $p < 0,05$).

Еще одна характерная особенность реакции организмов на употребление цеолита – большие значения прироста эритроцитов у женщин, что говорит о наличии скрытого функционального резерва женского организма и способности костного мозга стимулировать пролиферативную и гемосинтетическую реакцию.

Клетки крови представляют собой очень хорошую модель, которая отражает изменения в биофизических, биохимических и физиологических процессах, возникающих под действием различных факторов внешней среды. На данный момент уже есть значительное количество работ, посвященных изучению состояния кровеносной системы людей, которые

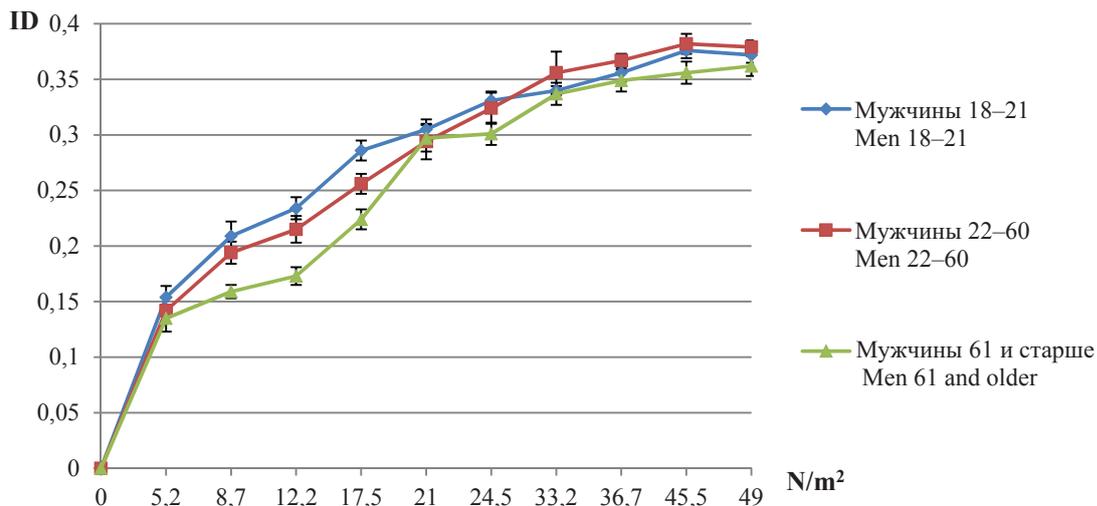


Рис. 6. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов (ID) мужчин первой группы здоровья, проживающих на территории ХМАО-Югры, от усилия сдвига после употребления цеолита (N/m^2) ($M \pm m$) (цвет онлайн)

Fig. 6. Dependence of the erythrocyte deformability index (ID) of men of the first health group living in the territory of KhMAO-Yugra on the shear force after using zeolite (N/m^2) ($M \pm m$) (color online)

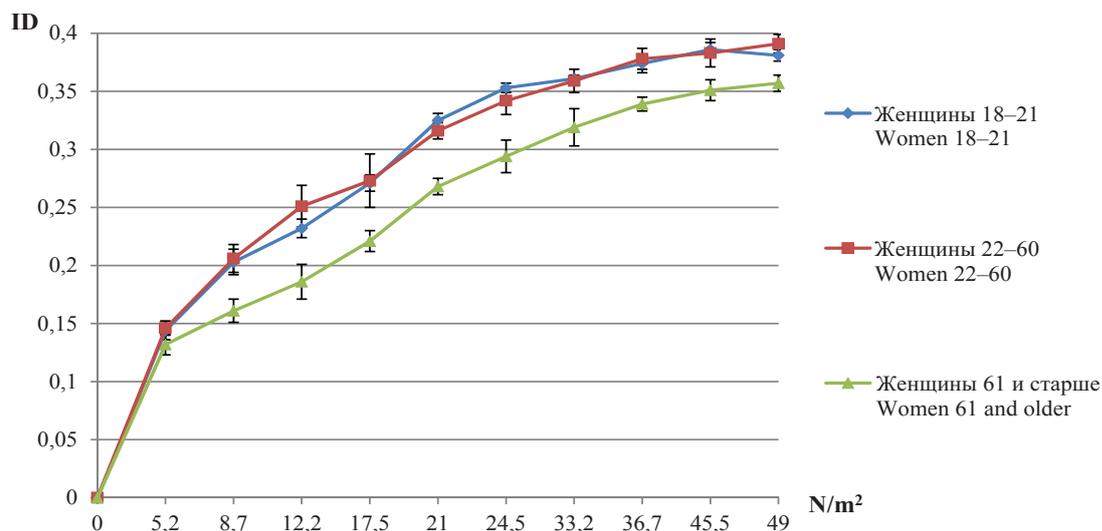


Рис. 7. Зависимость индекса деформируемости эритроцитов (ID) женщин первой группы здоровья, проживающих на территории ХМАО-Югры, от усилия сдвига после употребления цеолита (N/m^2) ($M \pm m$) (цвет онлайн)

Fig. 7. Dependence of the erythrocyte deformability index (ID) of women of the first health group living in the territory of KhMAO-Yugra on the shear force after using zeolite (N/m^2) ($M \pm m$) (color online)

проживают в климатических условиях ХМАО-Югры (постоянно или временно). Примечательно, что результаты, полученные при изучении красной крови, крайне разноречивы – это может быть связано как с погрешностями в методиках и/или в ходе проведения экспериментов, так и с различиями экологическими условиями данных конкретных местностей [16].

Ведущими физиологическими механизмами, отвечающими за адаптацию человека на Севере, являются антигипоксические адаптационные механизмы. Запускаются данные

механизмы холодом, то есть при охлаждении организма. Эти результаты были получены при исследовании состояния здоровья новоселов Севера [6, 7]. Именно гипоксия объясняет широкую распространенность заболеваний органов кровообращения, дыхания, системы крови, обеспечивающих реакции антигипоксической резистентности [16].

У обследованных нами добровольцев, проживающих в Югре, были выявлены особенности, демонстрирующие напряжение клеточной функции, выразившиеся в снижении



ID, общего числа эритроцитов в периферической крови на фоне нормальной концентрации Hb. Пониженное количество эритроцитов по сравнению с контрольной группой добровольцев, проживающих в г. Тюмени, при схожей концентрации Hb демонстрирует компенсаторный механизм, при котором повышается средняя концентрация Hb в эритроците. Такие эритроциты способны переносить большее количество кислорода, но при этом обладают пониженной способностью к деформации и большей предрасположенностью к ПОЛ, что в конечном итоге приводит к меньшей продолжительности жизни таких клеток [7].

Наряду с агрегацией деформабильность эритроцитов – важнейшая микрореологическая характеристика, которая отражает способность этих клеток изменять свою форму при прохождении микроциркуляторного русла, что обеспечивает оптимальную газотранспортную функцию этими клетками. Данная способность претерпевает определенные изменения на фоне переохлаждения.

Известно, что охлаждение эритроцитов *in vitro* приводит к значительному снижению их способности к деформации [14]. Этот факт связан с увеличением вязкости липидного бислоя и фазовыми переходами в мембранных липидах. В живых организмах подобного эффекта не наблюдается. Даже понижение общей температуры тела практически всегда приводит к увеличению деформабильности красных клеток крови. Это обусловлено возросшей энергетической потребностью организма, которая реализуется при помощи активации антигипоксических механизмов.

На начальной стадии реализации антигипоксического эффекта происходит выброс в кровь депонированных в селезенке эритроцитов. Эти клетки переполнены Hb и способны первое время обеспечить органы и ткани большим притоком кислорода. Платой за чрезмерное наполнение Hb служит значительное снижение деформабильности таких клеток, что приводит к повышению вязкости крови и, как следствие, снижению эффективности кислородтранспортной системы [17].

Помимо прочего, гипотермия приводит к изменению качественного состава липидов в эритроцитарной мембране в сторону увеличения их ненасыщенности, что приводит к изменению микровязкости и липидно-белкового взаимодействия, а также к увеличению скорости свободнорадикальных процессов [18].

На фоне активации ПОЛ наблюдается следующее: структура эритроцитарной мембраны дестабилизируется, при этом происходит уменьшение микровязкости в зонах «белок–липид» и снижение степени погруженности белков в билипидный мембранный слой из-за передвижения белков или агрегации последних, а также рост полярности липидной фазы и увеличение отрицательного заряда на поверхности клеточной мембраны [19].

Вышеперечисленные факторы пагубно влияют как на микро-, так и на макрореологические свойства крови и в долгосрочной перспективе могут привести к кардиоциркуляторным дисфункциям, имеющим широкое распространение на севере Западной Сибири [20].

В качестве меры профилактики и оздоровления популяции человека на Тюменском Севере можно применять природные стимуляторы функций организма. В данных целях довольно широко используются природные цеолиты, интерес к изучению которых растет последние 20 лет. Авторами показаны многочисленные биологические эффекты природных цеолитов и предложены описания физиологических механизмов их воздействия [10, 11].

В литературе имеются сведения об изучении влияния приема клиноптилолит-монтмориллонитовой добавки к пище на физиологические параметры и биохимические показатели крови здоровых добровольцев. Контрольные исследования проводились через 2, 4, 6 недель приема препарата. Отмечено улучшение общего самочувствия, физической выносливости и работоспособности [21].

Антиоксидантные эффекты цеолитов доказаны многочисленными исследованиями [10, 11]. Авторы сходятся во мнении, что данный биологический эффект обусловлен поступлением с цеолитами в организм микроэлементов, необходимых для синтеза ферментов антиоксидантной защиты.

В литературе отсутствует достаточное количество данных, целостно отображающих эффекты цеолитов на систему эритрона. А. Г. Карташев и А. К. Баскурин описали не только стимуляцию эритропоэза у молодых мышей, получавших натуральный цеолит с пищей, но и истощение его в периоде старения после длительного приема [22]. Н. Г. Береговой показано повышение общего количества эритроцитов, лейкоцитов и Hb в экспериментах на курицах [23]. Результаты наших собственных



экспериментов согласуются с данными вышеуказанных авторов [24]. В эксперименте на крысах, подвергнутых переохлаждению на фоне употребления цеолитового порошка, нами было продемонстрировано увеличение ID эритроцитов у опытных групп животных, подвергавшихся переохлаждению, чей рацион содержал порошкообразный цеолит. Помимо этого, нами было зафиксировано повышение общей концентрации гемоглобина и снижение содержания продуктов липодеструкции в мембранах эритроцитов.

На фоне употребления цеолита у практически здоровых людей, проживающих в ХМАО-Югре, нами было зафиксировано увеличение ID эритроцитов и более высокая аппроксимация кривой зависимости ID красных клеток крови от усилия сдвига с экспонентой. Примечательно увеличение ID эритроцитов на высоких скоростях сдвига по сравнению с контрольными замерами до начала употребления цеолита, что мы склонны связывать со снижением активности процессов ПОЛ и стабилизацией эритроцитарной мембраны и цитоскелета.

Цеолитам, как каркасным алюмосиликатам, свойственна обратимая дегидратация, кроме того, они характеризуются способностью к ионному обмену благодаря наличию в их структуре каналов и пустот, которые могут заполняться водой и крупными ионами, способными легко диффундировать и замещаться [25].

Являясь, по сути, молекулярными ситами, цеолиты восполняют пул необходимых организму микроэлементов, таких как железо, цинк, селен, и снимают напряжение с систем, обеспечивающих антиоксидантную защиту и энергетический гомеостаз (что проявляется в снижении продукции ПОЛ, росте концентрации Hb, увеличении пролиферации эритроцитов, улучшении их деформабильности на фоне употребления цеолита) [10], причем данные изменения мы зафиксировали как в проведенном ранее модельном эксперименте [24], так и у добровольцев, принявших участие в нашем исследовании, что указывает на общебиологический эффект цеолитов.

Выводы

ID эритроцитов обследованных добровольцев, общее количество эритроцитов, содержание Hb и продуктов ПОЛ зависели от возрастных,

половых и климатогеографических факторов. Употребление природного цеолита привело к достоверному увеличению ID эритроцитов добровольцев, проживающих в ХМАО-Югре, в среднем на 7% для мужчин и на 11% для женщин. Биологические эффекты цеолита в большей степени нашли отражение в снижении продуктов ПОЛ (26%), а также значениях содержания эритроцитов в периферической крови (повышение в среднем на $0,49 \cdot 10^{12}/л$, 11%) и МДА (снижение на 26%).

Характер и степень изменений позволяют говорить об общепопуляционных эффектах цеолита для северной популяции жителей Тюменской области и снижении напряжения кислородтранспортной системы.

Список литературы

1. Депутат И. С., Дерябина И. Н., Нехорошкова А. Н., Грибанов А. В. Влияние климатозоологических условий Севера на процессы старения // Журнал медико-биологических исследований. 2017. Т. 5, № 3. С. 5–17.
2. Солонин Ю. Г., Бойко Е. Р. Медико-физиологические проблемы в Арктике // Известия Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 4 (32). С. 70–75.
3. Захаров Ю. М., Рассохин Ю. М. Эритробластический островок. М. : Медицина, 2002. 280 с.
4. Bennett L. F., Liao C., Paulson R. F. Stress erythropoiesis model systems // Methods Mol. Biol. 2018. Vol. 1698. P. 91–102.
5. Bury S., Bury A. More than just the numbers-contrasting response of snake erythrocytes to thermal acclimation // Naturwissenschaften. 2019. Vol. 106, № 5-6. P. 24.
6. Казначеев В. П. Проблемы адаптации и конституции человека на Севере // Бюллетень СО АМН СССР. 1984. № 4. С. 95–99.
7. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Марачев А. Г., Милованов А. П. Патология человека на Севере. М. : Медицина, 1985. 415 с.
8. Кривошеков С. Г., Белишева Н. К., Николаева Е. И., Вергунов Е. Г., Мартынова А. А., Ельникова О. Е., Пряничников С. В., Ануфриев Г. Н., Балиоз Н. В. Концепция аллостаза и адаптация человека на Севере // Экология человека. 2016. № 7. С. 17–25.
9. Mugele H., Oliver S. J., Gagnon D., Lawley J. S. Integrative crosstalk between hypoxia and the cold: Old data and new opportunities // Experimental Physiology. 2021. Vol. 106, № 1. P. 350–358. <https://doi.org/10.1113/EP088512>
10. Kraljević Pavelić S., Simović Medica J., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications *in vivo* // Front Pharmacol. 2018. Vol. 9. P. 1–15. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>



11. Mastinu A., Kumar A., Maccarinelli G., Bonini S. A., Premoli M., Aria F., Gianoncelli A., Memo M. Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral // *Molecules*. 2019. Vol. 24, iss. 8. P. 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules24081517>
12. Методические рекомендации в области оздоровительного (функционального) питания при различных состояниях. Новосибирск : СФЦОП, 2007. 89 с.
13. А. с. 2002106955/14(007161), МПК 7 G01N 33/483, 33/49. Устройство для оценки деформабильности эритроцитов / А. В. Белкин, В. В. Марьянских, Р. Р. Сайфиев. № 2236009; заявлено 18.03.2002 ; опубл. 10.09.2004.
14. Сайфиев Р. Р. Исследование деформируемости эритроцитов млекопитающих с использованием усовершенствованного эктацитометра : дис. ... канд. биол. наук. 03.00.13. Тюмень, 2002. 113 с.
15. Сторожок С. А., Санников А. Г., Белкин А. В. Зависимость стабильности деформабельности мембран эритроцитов от межмолекулярных взаимодействий белков цитоскелета // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 3. С. 3–10.
16. Соловьева С. В., Елифанов А. В., Качин С. В., Соловьев В. С. Физиология и патология кровообращения и дыхания у человека на Севере. Тюмень : Изд-во ТюмГУ, 2008. 114 с.
17. Милованова Е. В., Катюхин В. Н. Влияние климатозкологических факторов на течение сердечно-сосудистых заболеваний у жителей севера // Новые Санкт-Петербургские Врачебные Ведомости: всероссийский журнал врача общей практики. 2006. № 3. С. 34–36.
18. Teległów A. The effects of exercise in water at 4°C and 25°C on the rheological properties of blood and the composition of fatty acids in the erythrocyte membranes of laboratory rats // *Clin. Hemorheol. Microcirc.* 2012. Vol. 52, № 2. P. 139–148.
19. Namazi G., Jamshidi Rad. S. Increased membrane lipid peroxidation and decreased Na⁺/K⁺-ATPase activity in erythrocytes of patients with stable coronary artery disease // *Coron. Artery. Dis.* 2015. Vol. 26. P. 239–244.
20. Богданов А. Н., Карпин В. А. Эпидемиология и факторы риска хронических цереброваскулярных заболеваний и ишемического инсульта в климатических условиях севера Западной Сибири // *Экология человека*. 2015. № 8. С. 53–57.
21. Блажитко Е. М., Бгатов В. И., Ефремов А. В. Профилактические и лечебные свойства природных цеолитов. Новосибирск : Российская Экологическая Академия, 2000. 158 с.
22. Kartashev A. G., Baskurin A. K. Changes in the blood system of white mice with long-term zeolite administration // *Physiological Journal (Bohomoltsia)*. 1995. Vol. 41. P. 14–19.
23. Береговая Н. Г. Влияние цеолита NAA на обмен белков и гематологические показатели в организме цыплят-бройлеров // *Известия Оренбургского государственного аграрного университета*. 2017. № 4 (66). С. 265–268.
24. Вохминцев А. П., Соловьев В. С. Влияние цеолитов на показатели деформируемости эритроцитов беспородных крыс // *Вестник ТюмГУ*. 2008. № 3. С. 28–34.
25. Jha B., Singh D. N. Basics of Zeolites // *Fly Ash Zeolites*. Singapore : Springer, 2016. Vol. 78. P. 5–31. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8_2

References

1. Deputat I. S., Deryabina I. N., Nekhoroshkova A. N., Gribanov A. V. Effect of climatic and ecological conditions of the North on ageing processes. *Journal of Medical and Biological Research*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 5–17 (in Russian).
2. Solonin Iu. G. Boiko E. R. Medical and physiological problems in the Arctic. *Izvestiya Komi NC UrO RAS*, 2017, no. 4 (32), pp. 70–75 (in Russian).
3. Zaharov Ju. M., Rassokhin A. G. *Eritroblasticheskiy ostrovok* [The Erythroblastic Island]. Moscow, Meditsina, 2002. 280 p. (in Russian).
4. Bennett L. F., Liao C., Paulson R. F. Stress erythropoiesis model systems. *Methods Mol. Biol.*, 2018, vol. 1698, pp. 91–102. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-7428-3_5
5. Bury S., Bury A. More than just the numbers-contrasting response of snake erythrocytes to thermal acclimation. *Naturwissenschaften*, 2019. vol. 106, no. 5-6, pp. 24. <https://doi.org/10.1007/s00114-019-1617-x>
6. Kaznacheev V. P. Problems of adaptation and human constitution in the North. *Bulletin of the USSR Acad. of Med. Sci.*, 1984, iss. 4, pp. 95–99 (in Russian).
7. Avcyn A. P., Zhavoronkov A. A., Marachev A. G., Milovanov A. P. *Patologiya cheloveka na Severe* [Human pathology in the North]. Moscow, Meditsina, 1985. 415 p. (in Russian).
8. Krivoshechekov S. G., Belisheva N. K., Nikolaeva E. I., Vergunov E. G., Marty`nova A. A., El`nikova O. E., Pryanichnikov S. V., Anufriev G. N., Balioz N. V. The concept of allostasis and human adaptation in the North. *Human Ecology*, 2016, no. 7, pp. 17–25 (in Russian).
9. Mugele H., Oliver S. J., Gagnon D., Lawley J. S. Integrative crosstalk between hypoxia and the cold: Old data and new opportunities. *Experimental Physiology*, 2021, vol. 106, no. 1, pp. 350–358. <https://doi.org/10.1113/EP088512>
10. Kraljević Pavelić S., Simović Medica J., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications *in vivo*. *Front Pharmacol.*, 2018, vol. 9, pp. 1–15. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>
11. Mastinu A., Kumar A., Maccarinelli G., Bonini S. A., Premoli M., Aria F., Gianoncelli A., Memo M. Zeolite Clinoptilolite: Therapeutic Virtues of an Ancient Mineral. *Molecules*, 2019, vol. 24, iss. 8, pp. 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules24081517>



12. *Metodicheskiye rekomendatsii v oblasti ozdorovitel'nogo (funktsional'nogo) pitaniya pri razlichnykh sostoyaniyakh* [Methodological recommendations in the field of health (functional) nutrition in various conditions]. Novosibirsk, Siberian Federal Center of Healthy Nutrition Publ., 2007. 89 p. (in Russian).
13. A.s. 2002106955/14(007161), МПК 7 G01N 33/483, 33/49. A device for assessing the deformability of erythrocytes / A. V. Belkin, V. V. Maryinskikh, R. R. Saifiev, no. 2236009, announced 18.03.2002, publ. 10.09.2004.
14. Saifiev R. R. *Study of Deformability of Mammalian Erythrocytes Using an Improved Ectacytometer*. Diss. Cand. Sci. (Biol.). Tyumen, 2002. 113 p. (in Russian).
15. Storozhok S. A., Sannikov A. G., Belkin A. V. Dependence of the stability of the deformability of erythrocyte membranes on the intermolecular interactions of cytoskeleton proteins. *Bulletin of the TyumSU*, 2009, iss. 3, pp. 3–10 (in Russian).
16. Solov'eva S. V., Elifanov A. V., Kachin S. V., Solov'ev V. S. *Fiziologiya i patologiya krovoobrashcheniya i dykhaniya u cheloveka na Severe* [Physiology and pathology of circulation and respiration in humans in the North]. Tyumen, University of Tyumen Publ., 2008. 114 p. (in Russian).
17. Milovanova E. V., Katyuxin V. N. The influence of climatic and ecological factors on the course of cardiovascular diseases in the inhabitants of the north. *New St. Petersburg Med. Rec.*, 2006, no. 3, pp. 34–36 (in Russian).
18. Teległów A. The effects of exercise in water at 4°C and 25°C on the rheological properties of blood and the composition of fatty acids in the erythrocyte membranes of laboratory rats. *Clin. Hemorheol. Microcirc.*, 2012, vol. 52, iss. 2, pp. 139–148. <https://doi.org/10.3233/CH-2011-1521>
19. Namazi G., Jamshidi Rad. S. Increased membrane lipid peroxidation and decreased Na⁺/K⁺-ATPase activity in erythrocytes of patients with stable coronary artery disease. *Coron. Artery. Dis.*, 2015, vol. 26, pp. 239–244. <https://doi.org/10.1097/MCA.0000000000000196>
20. Bogdanov A. N., Karpin V. A. Epidemiology and risk factors of chronic cerebrovascular diseases and ischemic stroke in the climatic conditions of the North of Western Siberia. *Hum. Ecol.*, 2015, iss. 8, pp. 53–57 (in Russian).
21. Blagitko E. M., Bgatov V. I., Efremov A. V. *Profilakticheskiye i lechebnyye svoystva prirodnykh tseolitov* [Preventive and curative properties of natural zeolites]. Novosibirsk, Russian Ecological Academy Publ., 2000. 158 p. (in Russian).
22. Kartashev A. G., Baskurin A. K. Changes in the blood system of white mice with long-term zeolite administration. *Physiological Journal (Bohomoltsia)*, 1995, vol. 41, pp. 14–19.
23. Beregovaya N. G. The effect of NAA zeolite on protein metabolism and hematological parameters in the body of broiler chickens. *Proc. of the Orenburg SAU*, 2017, iss. 4 (66), pp. 265–268 (in Russian).
24. Vokhmintsev A. P., Solov'ev V. S. The influence of zeolites to the deformability of erythrocytes of outbred rats. *Bulletin of the Tyumen State University*, 2008, no. 3, pp. 28–34 (in Russian).
25. Jha B., Singh D. N. Basics of Zeolites. In: *Fly Ash Zeolites*. Singapore, Springer, 2016, vol. 78, pp. 5–31. https://doi.org/10.1007/978-981-10-1404-8_2

Поступила в редакцию: 26.06.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024;

принята к публикации 26.09.2024; опубликована 25.12.2024

The article was submitted 26.06.2024; approved after reviewing 20.09.2024;

accepted for publication 26.09.2024; published 25.12.2024



ЭКОЛОГИЯ

Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 473–480

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 473–480

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-473-480>

EDN: XVKIBG

Научная статья

УДК 581.9

О статусе популяций растений юга Среднего Поволжья (Россия) из Приложений «Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения»

В. М. Васюков

Самарский федеральный исследовательский центр РАН, Институт экологии Волжского бассейна РАН, Россия, 445003, Самарская обл., г. Тольятти, ул. Комзина, д. 10

Васюков Владимир Михайлович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории исследования экосистем, vvasjukov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2688-1673>

Аннотация. Приведена информация о текущем статусе популяций 29 видов растений из семейства Orchidaceae юга Среднего Поволжья (в пределах Пензенской, Самарской и Ульяновской областей) из Приложения II «Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения» (CITES): *Cephalanthera longifolia* (L.) Fritsch, *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Corallorhiza trifida* Chatel., *Cypripedium calceolus* L., *Cypripedium guttatum* Sw., *Cypripedium macranthos* Sw., *Cypripedium ventricosum* Sw., *Dactylorhiza fuchsii* (Druce) Soo, *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soo, *Dactylorhiza maculata* (L.) Soo, *Dactylorhiza russowii* (Klinge) Holub, *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase, *Epipactis atrorubens* (Hoffm.) Besser, *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Epipactis palustris* (L.) Crantz, *Epipogium aphyllum* Sw., *Goodyera repens* (L.) R. Br., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Hammarbya paludosa* (L.) Kuntze, *Herminium monorchis* (L.) R. Br., *Liparis loeselii* (L.) Rich., *Malaxis monophyllos* (L.) Sw., *Neotinea ustulata* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase, *Neottia nidus-avis* (L.) Rich., *Neottia ovata* (L.) Bluff et Fingerh., *Orchis militaris* L., *Platanthera bifolia* (L.) Rich., *Platanthera chlorantha* (Custer) Rchb., *Ponerorchis cucullata* (L.) X. H. Jin, Schuit. et W. T. Jin.

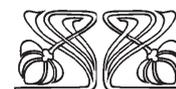
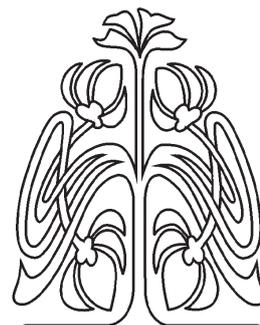
Ключевые слова: флора, редкие виды, Среднее Поволжье, Россия, SITES

Благодарности. Работа выполнена в рамках государственного задания Института экологии Волжского бассейна РАН «Структура, динамика и устойчивое развитие экосистем Волжского бассейна» (1021060107217-0-1.6.19).

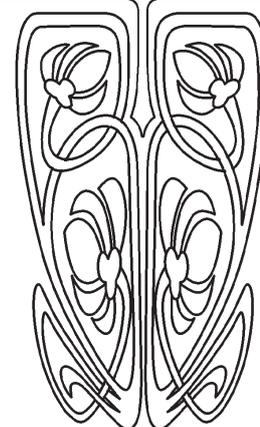
Для цитирования: Васюков В. М. О статусе популяций растений юга Среднего Поволжья (Россия) из Приложений «Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения» // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Т. 24, вып. 4. С. 473–480. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-473-480>, EDN: XVKIBG

Статья внесена в базу данных ZooBank.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Article

On the status of plant populations in the South of the Middle Volga region (Russia) from the Annexes of the "Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora"

V. M. Vasjukov

Samara Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Institute of Ecology of the Volga Basin of the Russian Academy of Sciences; 10 Komzin St., Togliatti 445003, Samara region, Russia

Vladimir M. Vasjukov, vvasjukov@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2688-1673>

Abstract. The article provides information on the current status of populations of 29 plant species from the Orchidaceae family in the south of the Middle Volga region (within the Penza, Samara and Ulyanovsk regions) from Annex II of the Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora (CITES): *Cephalanthera longifolia* (L.) Fritsch, *Cephalanthera rubra* (L.) Rich., *Corallorhiza trifida* Chatel., *Cypripedium calceolus* L., *Cypripedium guttatum* Sw., *Cypripedium macranthos* Sw., *Cypripedium ventricosum* Sw., *Dactylorhiza fuchsii* (Druce) Soo, *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soo, *Dactylorhiza maculata* (L.) Soo, *Dactylorhiza russowii* (Klinge) Holub, *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase, *Epipactis atrorubens* (Hoffm.) Besser, *Epipactis helleborine* (L.) Crantz, *Epipactis palustris* (L.) Crantz, *Epipogium aphyllum* Sw., *Goodyera repens* (L.) R. Br., *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br., *Hammarbya paludosa* (L.) Kuntze, *Herminium monorchis* (L.) R. Br., *Liparis loeselii* (L.) Rich., *Malaxis monophyllos* (L.) Sw., *Neotinea ustulata* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase, *Neottia nidus-avis* (L.) Rich., *Neottia ovata* (L.) Bluff et Fingerh., *Orchis militaris* L., *Platanthera bifolia* (L.) Rich., *Platanthera chlorantha* (Custer) Rchb., *Ponerorchis cucullata* (L.) X. H. Jin, Schuit. et W. T. Jin.

Keywords: flora, rare species, Middle Volga region, Russia, CITES

Acknowledgments. The work was performed according to the state assignment of the Institute of Ecology of the Volga Basin of the Russian Academy of Sciences "Structure, dynamics and sustainable development of ecosystems of the Volga basin" (No. 1021060107217-0-1.6.19).

For citation: Vasjukov V. M. On the status of plant populations in the South of the Middle Volga region (Russia) from the Annexes of the "Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora". *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2024, vol. 24, iss. 4, pp. 473–480 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2024-24-4-473-480>, EDN: XVKIBG

The article is included in the ZooBank database.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

В соответствии с «Конвенцией о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения» (CITES): дикая фауна и флора в их многочисленных прекрасных и различных формах являются незаменимой частью природных систем Земли, которые должны быть охраняемы для настоящего поколения и для будущих.

Цель работы – изучение текущего статуса популяций растений юга Среднего Поволжья (в пределах Пензенской, Самарской и Ульяновской областей) из Приложения II CITES.

В Приложение II включены: а) все виды, которые хотя в данное время не находятся обязательно под непосредственной угрозой вымирания, но могут стать таковыми, если торговля образцами таких видов не будет строго регулирована в целях предотвращения их использования, несовместимого с их выживанием; б) другие виды, которые должны быть предметом контроля с тем, чтобы торговля образцами тех видов, которые указаны в (а), могла бы быть действительно контролируема.

Материалы и методы

На основе собственных полевых исследований (1994–2024 гг.), критического анализа материалов Гербариев Ботанического института имени В. Л. Комарова РАН (LE), Института экологии Волжского бассейна РАН (PVB), Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (MW), Пензенского государственного университета (PKM) и литературных источников определен текущий статус популяций растений из Приложения II CITES [1–7].

Сокращения: ККРФ – «Перечень объектов растительного мира, предлагаемых для занесения в Красную книгу Российской Федерации» [8]; ККПО – Красная книга Пензенской области (2024); ККСО – Красная книга Самарской области (2017); ККУО – Красная книга Ульяновской области (2015).

Результаты и их обсуждение

В результате исследований флоры юга Среднего Поволжья (в пределах Пензенской, Самарской и Ульяновской областей) нами



определен текущий статус популяций 29 видов растений, все они принадлежат к семейству *Orchidaceae* из Приложения II CITES и ниже приведена о них информация.

1. *Cephalanthera longifolia* (L.) Fritsch: ККРФ, ККПО.

Распространение: редко – Пензенская (Кузнецкий, Сосновоборский р-ны), Ульяновская (Барышский р-н) обл. Лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

2. *Cephalanthera rubra* (L.) Rich.: ККРФ, ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская обл. и довольно редко – Самарская, Ульяновская обл. Разреженные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных особо охраняемых природных территориях (ООПТ): 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.); 3) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 4) Национальный парк «Бузулукский бор» (Самарская обл.); 5) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

3. *Corallorhiza trifida* Chatel.: ККПО.

Распространение: редко – Пензенская (Кузнецкий р-н и, вероятно, исчез – Городищенский, Лунинский р-ны), Ульяновская (Инзенский р-н, вероятно, исчез) обл. Болотистые сосновые леса, болота.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: редуцент (сапрофит), микогетеротрофный вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные и торфяные пожары, изменения гидрологического режима, вырубка лесов.

4. *Cypripedium calceolus* L.: ККРФ, ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Разреженные сосновые и смешанные леса.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 3) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

5. *Cypripedium guttatum* Sw.: ККПО.

Распространение: вид, вероятно, исчез – Пензенская (Кузнецкий, Никольский, Пензенский р-ны) и Ульяновская (Майнский р-н) обл. Разреженные сосновые и смешанные леса.

Состояние популяций: не данных.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

6. *Cypripedium macranthos* Sw.: ККРФ.

Распространение: вид, вероятно, исчез – Самарская (Русавские Ключи), Ульяновская (Сенгилеевская возвышенность) обл. Разреженные сосновые и смешанные леса.

Состояние популяций: не данных.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

7. *Cypripedium ventricosum* Sw.: ККРФ.

Распространение: вид, вероятно, исчез – Ульяновская обл. (близ г. Сенгилей). Разреженные сосновые и смешанные леса.

Состояние популяций: не данных.



Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

8. *Dactylorhiza fuchsii* (Druce) Soo: ККСО, ККУО.

Распространение: довольно редко – Пензенская, Ульяновская обл. и редко – Самарская обл. Болотистые луга и леса.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.).

9. *Dactylorhiza incarnata* (L.) Soo: ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: довольно редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Болотистые луга и болота.

Состояние популяций: небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, распашка лугов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

10. *Dactylorhiza maculata* (L.) Soo: ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская (Засурье), Самарская (Иса克林ский р-н, озеро Молочка, Сызранский и Шигонский р-ны), Ульяновская (Николаевский р-н) обл. Болотистые леса.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.).

11. *Dactylorhiza russowii* (Klinge) Holub: ККРФ (sub *D. traunsteineri* (Saut. ex Rchb.) Soó s. l.).

Распространение: вид, вероятно, исчез – Самарская обл. (Иса克林ский р-н, озеро Молочка). Болотистые луга и болота.

Состояние популяций: нет данных.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, нарушение гидрологического режима, осушение болот, сбор растений.

12. *Dactylorhiza viridis* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase: ККПО.

Распространение: вид, вероятно, исчез – Пензенская (Лопатинский, Нижнеломовский, Никольский, Пензенский р-ны), Самарская (Высокое Заволжье, восток), Ульяновская (Барышский р-н) обл. Болотистые луга и лесные поляны.

Состояние популяций: нет данных.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, нарушение гидрологического режима, сбор растений.

13. *Epipactis atrorubens* (Hoffm.) Besser: ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Самарская, Ульяновская обл. и ошибочно указан для Пензенской обл. Разреженные леса с выходами карбонатных пород.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 3) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

14. *Epipactis helleborine* (L.) Crantz

Распространение: нередко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Лиственные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, стабильное состояние численности.



Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.); 3) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 4) Национальный парк «Бузулукский бор» (Самарская обл.); 5) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

15. *Epipactis palustris* (L.) Crantz: ККПО, ККСО.

Распространение: редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Болота, болотистые луга.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, нарушение гидрологического режима, осушение болот, сбор растений.

16. *Epipogium aphyllum* Sw.: ККРФ, ККПО, ККСО,

Распространение: редко – Пензенская (Кузнецкий р-н, близ с. Часы), Самарская (Бугурусланский уезд, западная часть и Кинель-Черкасский р-н, близ с. Сарбай) обл.; сомнительно указан для Ульяновской обл. Болотистые смешанные леса.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: редуцент (сапрофит), микогетеротрофный вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.).

17. *Goodyera repens* (L.) R. Br.: ККУО.

Распространение: редко – Ульяновская обл. (Инзенский р-н); ошибочно указан для Пензенской обл. Сосновые леса.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка.

18. *Gymnadenia conopsea* (L.) R. Br.: ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Луга, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, вырубка лесов, изменение гидрологического режима, сбор растений.

19. *Hammarbya paludosa* (L.) Kuntze: ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Самарская (Иса克林ский р-н, озеро Молочка и ранее указан для верховьев р. Бинарадка и близ с. Шелехметь), Ульяновская (Инзенский, Кузоватовский, Николаевский, Старомайнский, Тереньгульский р-ны) обл. и, вероятно, исчез в Пензенской обл. (Никольский р-н, близ с. Ильмино, Неверкинский р-н, близ с. Теряевка, Лунинский р-н, близ с. Казачья Пелетьма). Сфагновые болота, приозерные сплавины.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, редкость биотопов, нарушение гидрологического режима, осушение болот.

20. *Herminium monorchis* (L.) R. Br.: ККПО.

Распространение: редко – Пензенская (Мокшанский, Наровчатский, Пензенский р-н и ранее был известен в Бессоновском, Спасском, Тамалинском р-нах), Самарская (озеро Молочка) обл. и, вероятно, исчез в Ульяновской обл. (Вешкаймский р-н, по р. Барыш). Болотистые луга и болота.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, нарушение гидрологического режима, распашка лугов, неконт-



тролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

21. *Liparis loeselii* (L.) Rich.: ККРФ, ККПО, ККСО.

Распространение: редко – Пензенская (вероятно, исчез, Городищенский и Сердобский уезды), Самарская (Исаклинский р-н, озеро Молочка, Шигонский р-н, близ с. Белоключе и ранее указан для Самарской Луки, близ с. Шелехметь), Ульяновская (Николаевский р-н, озера Белое и Поганое). Сфагновые болота, приозерные сплавины.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, нарушение гидрологического режима, осушение болот, сбор растений.

22. *Malaxis monophyllos* (L.) Sw.: ККПО.

Распространение: вид, вероятно, исчез – Пензенская обл. (Бессоновский р-н, Грабовское лесн-во и Неверкинский р-н, близ с. Теряевка) и указан по старым данным для Ульяновской обл. и сомнительно для Самарской обл. Болотистые луга, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: нет данных.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, распашка лугов, нарушение гидрологического режима, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

23. *Neotinea ustulata* (L.) R. M. Bateman, Pridgeon et M. W. Chase: ККРФ, ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская (вероятно, исчез, уезды Мокшанский, Наровчатский, Пензенский, близ г. Пенза, Чембарский, близ с. Волчково, Бессоновский р-н, по р. Ашмарка, Лопатинский р-н, близ с. Даниловка), Самарская (Исаклинский р-н, близ сел Новое Ганькино и Ганькин Матак, Шигонский р-н, Муранский лес и указан для Похвистневского р-на), Ульяновская (вероятно, исчез) обл. Лесные поляны и опушки, луга.

Состояние популяций: единичные особи, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, распашка лугов, неконт-

тролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

24. *Neottia nidus-avis* (L.) Rich.: ККСО.

Распространение: довольно редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Лиственные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: редуцент (сапрофит), микогетеротрофный вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.); 3) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 4) Национальный парк «Бузулукский бор» (Самарская обл.); 5) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

25. *Neottia ovata* (L.) Bluff et Fingerh.: ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская (Бессоновский, Кузнецкий, Лопатинский, Лунинский, Наровчатский, Нижнеломовский, Пензенский р-ны), Самарская (Высокое Заволжье: Жареный бугор, Кармало-Аделяково, Сосновка, Низменное Заволжье: Кошкинский р-н, болото Моховое и Сыртовое Заволжье: Красносамарский лес), Ульяновская (Инзенский, Сурский, Ульяновский р-ны) обл. Разреженные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

26. *Orchis militaris* L.: ККРФ, ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская (Бессоновский р-н, близ с. Победа, Мокшанский р-н, близ с. Лопатино, Наровчатский р-н, близ с. Орловка и близ г. Заречный, близ г. Пенза), Самарская (Исаклинский р-н, озеро Молочка, Кинельский р-н, близ с. Заплавное и Красносамарский лес, Сызранский р-н, Рачейский



лес), Ульяновская (Барышский, Вешкаймский, Карсунский, Кузоватовский, Новоспасский, Ульяновский, Цильнинский р-ны и близ г. Димитровград) обл. Луга, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, распашка лугов, лесные пожары, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

27. *Platanthera bifolia* (L.) Rich.: ККСО.

Распространение: довольно редко – Пензенская, Самарская, Ульяновская обл. Разреженные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Жигулевский государственный природный биосферный заповедник имени И. И. Спрыгина (Самарская обл.); 2) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.); 3) Национальный парк «Самарская Лука» (Самарская обл.); 4) Национальный парк «Бузулукский бор» (Самарская обл.); 5) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

28. *Platanthera chlorantha* (Custer) Rchb.: ККПО.

Распространение: редко – Пензенская (Нижнеломовский р-н, близ с. Вирга и бассейн р. Суры), Самарская (Сызранский р-н, Рачейский лес) обл. и вероятно нахождение в Ульяновской обл. Разреженные леса, лесные поляны и опушки.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

29. *Ponerorchis cucullata* (L.) X. H. Jin, Schuit. et W. T. Jin: ККРФ, ККПО, ККСО, ККУО.

Распространение: редко – Пензенская (Городищенский, Кузнецкий, Никольский, Пензенский, Шемышейский р-ны), Самарская (Борский р-н, Бузулукский бор, Сызранский р-н, Рачейский лес, Шигонский р-н, Муранский лес и указан для Красноярского р-на), Ульяновская (Барышский, Вешкаймский, Кузоватовский, Николаевский, Чердаклинский р-ны) обл. Со-сновые леса.

Состояние популяций: единичные особи или небольшие группы, снижение численности.

Роль в экосистемах: продуцент (фототроф), микоризообразующий вид.

Лимитирующие факторы: низкая конкурентоспособность, лесные пожары, вырубка лесов, неконтролируемый выпас домашних животных, рекреационная нагрузка, сбор растений.

Охрана на федеральных ООПТ: 1) Государственный природный заповедник «Приволжская лесостепь» (Пензенская обл.); 2) Национальный парк «Бузулукский бор» (Самарская обл.); 3) Национальный парк «Сенгилеевские горы» (Ульяновская обл.).

Заключение

Таким образом, на юге Среднего Поволжья зарегистрировано 29 видов из Приложения II «Конвенции о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения» (CITES), из них 5 вероятно исчезнувших видов (*Cypripedium guttatum*, *Cypripedium macranthos*, *Cypripedium ventricosum*, *Dactylorhiza russowii*, *Malaxis monophyllos*), 22 редких вида (*Cephalanthera longifolia*, *Cephalanthera rubra*, *Corallorhiza trifida*, *Cypripedium calceolus*, *Dactylorhiza fuchsii*, *Dactylorhiza incarnata*, *Dactylorhiza maculata*, *Dactylorhiza viridis*, *Epipactis atrorubens*, *Epipactis palustris*, *Epipogium aphyllum*, *Goodyera repens*, *Gymnadenia conopsea*, *Hammarbya paludosa*, *Herminium monorchis*, *Liparis loeselii*, *Neotinea ustulata*, *Neottia nidus-avis*, *Neottia ovata*, *Orchis militaris*, *Platanthera chlorantha*, *Ponerorchis cucullata*) и 2 нередких вида (*Epipactis helleborine*, *Platanthera bifolia*).

Список литературы

1. Васюков В. М., Саксонов С. В. Конспект флоры Пензенской области. Сер. Флора Волжского бассейна. Т. 4. Тольятти : Анна, 2020. 211 с.



2. Красная книга Пензенской области. Т. 1. Сосудистые растения, мхи, лишайники и грибы. 3-е изд. доп. и переработ. М. ; Пенза : Студия онлайн, 2024. 300 с.
3. Красная книга Самарской области. Т. 1. Редкие виды растений и грибов. Самара : Изд-во Самар. гос. обл. академии (Наяновой), 2017. 384 с.
4. Красная книга Ульяновской области. М. : Буки Веди, 2015. 550 с.
5. Раков Н. С., Саксонов С. В., Сенатор С. А., Васюков В. М. Сосудистые растения Ульяновской области. Сер. Флора Волжского бассейна. Т. 2. Тольятти : Кассандра, 2014. 295 с.
6. Плаксина Т. И. Конспект флоры Волго-Уральского региона. Самара : Самарский ун-т, 2001. 388 с.
7. Саксонов С. В., Сенатор С. А. Путеводитель по Самарской флоре (1851–2011). Тольятти : Кассандра, 2012. Т. 1. 627 с. (Сер. Флора Волжского бассейна).
8. Приказ Минприроды РФ от 23.05.2023 № 320 «Об утверждении перечня объектов растительного мира, занесенных в Красную книгу Российской Федерации» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 21.07.2023 № 74362). URL: <https://publication.pravo.gov.ru/document/0001202307210008> (дата обращения: 10.10.2023).
1. Vasjukov V. M., Saksonov S. V. *Konspekt flory Penzenskoy oblasti. Ser. Flora Volzhskogo basseyna. T. 4* [Check-list of the flora of Penza region. Ser. Flora of the Volga river basin. Vol. 4]. Tolyatti, Anna, 2020. 211 p. (in Russian).
2. *Krasnaya kniga Penzenskoy oblasti. T. 1. Sosudistyye rasteniya, mkhi, lishayniki i griby* [Red Book of the Penza region. Vol. 1. Vascular plants, mosses, lichens and fungi. 3rd ed., rev. and suppl.]. Moscow, Penza, Studiia online, 2024. 300 p. (in Russian).
3. *Krasnaya kniga Samarskoy oblasti. T. 1. Redkiye vidy rasteniy i gribov* [Red Book of the Samara region. Vol. 1. Rare species of plants and fungi]. Samara, Samara State Regional Academy (Nayanova), 2017. 384 p. (in Russian).
4. *Krasnaya kniga Ul'yanovskoy oblasti* [Red Book of the Ulyanovsk region]. Moscow, Buki Vedi, 2015. 550 p. (in Russian).
5. Rakov N. S., Saksonov S. V., Senator S. A., Vasjukov V. M. *Sosudistyye rasteniya Ul'yanovskoy oblasti. Ser. Flora Volzhskogo basseyna. T. 2* [Vascular plants of the Ulyanovsk region. Ser. Flora of the Volga river basin. Vol. 2]. Tolyatti, Kassandra, 2014. 295 p. (in Russian).
6. Plaksina T. I. *Konspekt flory Volgo-Ural'skogo regiona* [Synopsis of the flora of the Volga-Ural region]. Samara, Samara State University Publ., 2001. 388 p. (in Russian)
7. Saksonov S. V., Senator S. A. *Putevoditel' po Samarskoy flore (1851–2011). Ser. Flora Volzhskogo basseyna. T. 1* [Guide to the Samara flora (1851–2011). Ser. Flora of the Volga river basin. Vol. 1]. Tolyatti, Kassandra, 2012. 627 p. (in Russian).
8. *Prikaz Minprirody RF ot 23.05.2023 № 320 «Ob utverzhdenii perechnya ob"yektov rastitel'nogo mira, zanesennykh v Krasnuyu knigu Rossiyskoy Federatsii»* (Zaregistrovano v Minyuste RF 21.07.2023 № 74362) [Order of the Ministry of Natural Resources of the Russian Federation dated 05/23/2023 No. 320 “On approval of the list of flora listed in the Red Book of the Russian Federation” (Registered with the Ministry of Justice of the Russian Federation on 07/21/2023 No. 74362)]. Available at: <https://publication.pravo.gov.ru/document/0001202307210008> (accessed October 10, 2023) (in Russian).

References

Поступила в редакцию: 11.05.2024; одобрена после рецензирования 20.09.2024; принята к публикации 27.09.2024; опубликована 25.12.2024
The article was submitted 11.05.2024; approved after reviewing 20.09.2024; accepted for publication 27.09.2024; published 25.12.2024

ISSN 1816-9775

24004



9 771816 977503

ISSN 1816-9775 (Print). ISSN 2541-8971 (Online)
Известия Саратовского университета. Новая серия.
Серия: Химия. Биология. Экология. 2024. Том 24, выпуск 4

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА Новая серия

- Серия: Акмеология образования. Психология развития
- Серия: История. Международные отношения
- Серия: Математика. Механика. Информатика
- Серия: Науки о Земле
- Серия: Социология. Политология
- Серия: Физика
- Серия: Филология. Журналистика
- Серия: Философия. Психология. Педагогика
- Серия: Химия. Биология. Экология**
- Серия: Экономика. Управление. Право

