



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

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2016 Том 16

ISSN 1814-753X
ISSN 1816-9775

Издается с 2001 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 4

Продолжение «Известий Императорского Николаевского Университета» 1910–1918 и «Ученых записок СГУ» 1923–1962

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

- Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П.** Термическая изомеризация О-хлорфенилтетразоло-цикланопиримидинов с различным типом сочленения
Ивонин М. А., Дымолазова Д. К., Сорокин В. В., Кривенько А. П.
Синтез орто-R-фенил бензимидазолегксагидрохиназолинов с угловым сочленением колец 367
- Смирнова Т. Д., Желоблицкая Е. А., Данилина Т. Г.** Флуориметрическое определение пefлоксацина в лекарственном препарате 370
- Волкова Е. В., Рогачева С. М., Хуршудян Г. Н., Отраднава М. И., Суска-Малавска М., Шиповская А. Б.** Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов 377
- Чернова Р. К., Варыгина О. В., Стрелкова К. В.** Электростатические и гидрофобные взаимодействия в системе синтетический пищевой краситель E133 – цетилпиридиний хлорид – H₂O 382
- Наумова Г. Н., Гусакова Н. Н., Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Вениг С. Б., Сержантов В. Г.** Влияние глауконита на всхожесть и развитие семян некоторых зерновых культур 388
- Панкратов А. Н., Учаева И. М., Рогачёва С. М., Волкова Е. В.** Пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона триптафлавина и анионов эозина как предпосылка интерпретации их твёрдофазной флуоресценции 393
- Аниськова Т. В., Федотов А. И., Кузьмина Р. И.** Термодинамический анализ реакций изомеризации превращения n-гексана на цеолитных системах ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5 399

Биология

- Минжал М. Ш., Болдырев В. А.** Морфометрические признаки семян некоторых видов рода *Iris* L. в Саратовской области 404
- Страпко А. М., Касаткин М. Ю., Степанов С. А.** Влияние света на морфогенез пшеницы 411
- Егоренкова И. В., Трегубова К. В., Коннова С. А., Бугреева Л. В., Игнатов В. В.** Влияние экзополисахаридов бактерий *Paenibacillus Polymyxa* 1465 на рост и защитные реакции пшеницы 414
- Мохамед Х., Петерсон А. М., Ткаченко Г. С.** Антагонистическая активность бактерий-ассоциантов побегов яблони по отношению к фитопатогенным грибам 420
- Парфирова И. В., Лобанова Л. П., Колесова А. Ю.** Особенности строения женского гаметофита двух мутантных линий *Nicotiana tabacum* L. 425
- Рига Е. Ю., Аникин В. В.** Акустические сигналы при коммуникации муравьёв рода *Formica* (Hymenoptera: Formicidae) и жуков рода *Scydmaenus* (Coleoptera: Staphylinidae) 428
- Гринёв В. С., Коннова С. А., Игнатов В. В.** Фрагментация кверцетина и нарингенина, а также фотоиндуцируемые процессы в условиях лазерной десорбции и ионизации 433
- Пилипко Е. Н.** Анализ трофической деятельности млекопитающих-фитофагов в различных биогеоценозах 439

Экология

- Серебрякова С. Ю., Мосолова Е. Ю., Табачишин В. Г.** Динамика численности и современное состояние популяции кобчика (*Falco Vespertinus* Linnaeus, 1766) на севере Нижнего Поволжья 445
- Волкова Е. М., Горелова С. В., Чекова Д. А.** Динамика экологических условий и накопление химических элементов в генезисе водораздельных болот Центральной России 450
- Бакташева Н. М., Босхамджиева С. Г., Арсенов Я. Э.** Анализ состояния растительности балок северной части Ергенинской возвышенности в пределах Республики Калмыкия 463
- Самсонова А. М., Кабанов С. В., Самсонов Е. В.** Возрастная структура древостоев нагорных низкоствольных дубрав юга Приволжской возвышенности 469

Сведения об авторах

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

Зарегистрировано в Министерстве Российской Федерации по делам печати, телерадиовещания и средств массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № 77-7185 от 30 января 2001 года. Зарегистрировано в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-56123 от 15 ноября 2013 года

Индекс издания в объединенном каталоге «Пресса России» 36013, раздел 30 «Научно-технические издания. Известия РАН. Известия вузов». Журнал выходит 4 раза в год

Заведующий редакцией
Бучко Ирина Юрьевна

Редактор
Митенёва Елена Анатольевна

Художник
Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист
Степанова Наталия Ивановна

Верстка
Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор
Ковалева Наталья Владимировна

Корректор
Крылова Елена Борисовна

Адрес учредителя и редакции:
410012, Саратов, ул. Астраханская, 83
Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89
E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 30.11.2016.
Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 13,95 (15,0).
Тираж 500 экз. Заказ 178-Т.

Отпечатано в типографии
Саратовского университета.

Адрес типографии:
410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2016



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по всем основным разделам химии, биологии и экологии (антропология, биофизика, биохимия, биотехнология, ботаника, вирусология, генетика, гидробиология, гистология, зоология, иммунология, микология, микробиология, молекулярная биология, физиология, паразитология, почвоведение, цитология, эмбриология, факториальная экология, популяционная экология, экология сообществ, системная экология, прикладная экология, экология человека, аналитическая химия, биоорганическая химия, неорганическая химия, катализ, органическая химия, физическая химия, химия высокомолекулярных соединений и др.).

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

Статья должна быть аккуратно оформлена и тщательно отредактирована.

Последовательность предоставления материала:

– на русском языке: индекс УДК, название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова, текст статьи, благодарности и ссылки на гранты, библиографический список;

– на английском языке: название работы, инициалы и фамилии авторов, сведения об авторах (ученая степень, должность и место работы, e-mail), аннотация, ключевые слова.

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 500–600 знаков;

– 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: <http://www.ichbe.sgu.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, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология».

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Vasilkova N. O., Filimonova V. N., Krivenko A. P.**
Thermal Isomerization of O-Chlorophenyltetrazolopyrimidine with Different Structure Types 367
- Ivonin M. A., Dymolazova D. C., Sorokin V. V., Kriven'ko A. P.**
Synthesis of Opto-R-Phenyl Benzimidazoloheksahydroquinazoline with Angular Articulation Rings 370
- Smirnova T. D., Zhelobitskaya E. A., Danilina T. G.**
Fluorimetric Determination of Pefloxacin in Pharmaceutical Preparation 372
- Volkova E. V., Rogacheva S. M., Khurshudyan G. N., Otradnova M. I., Suska-Malawska M., Shipovskaya A. B.**
Application of Solid-surface Luminescence for Determination Indicator Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons 377
- Chernova R. K., Varygina O. V., Strelkova K. V.**
Electrostatic and Hydrophobic Interactions in the System: Synthetic Food Dye E133 – Cetylpyridinium Chloride – H₂O 382
- Naumova G. N., Gusakova N. N., Chernova R. K., Selifonova E. I., Venig S. B., Serzhantov V. G.**
Glaukonit's Influence on Viability and Development Seeds of Some Grain Crops 388
- Pankratov A. N., Uchaeva I. M., Rogacheva S. M., Volkova E. V.**
Spatial and Electronic Structure of the Pyrene Molecule, Tripaflavin Cation and Eosin Anions As a Prerequisite for Interpreting Their Solid-phase Fluorescence 393
- Aniskova T. V., Fedotov A. I., Kuzmina R. I.**
Thermodynamic Analysis of Transformation Isomerization Reaction of n-Hexane on Zeolite Systems ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5 399

Biology

- Minjal M. Sh., Boldyrev B. A.**
Morphological Characteristics of Seeds of Some *Iris* L. Species in Saratov Region 404
- Strapko A. M., Kasatkin M. Yu., Stepanov S. A.**
Light Influence on Morphogenesis Wheat 411
- Yegorenkova I. V., Tregubova K. V., Konnova S. A., Bugreyeva L. V., Ignatov V. V.**
Effect of Exopolysaccharides of the Bacterium *Paenibacillus Polymyxa* 1465 on Growth and Defense Responses of Wheat 414
- Mohamed H., Peterson A. M., Tkachenko G. S.**
Antagonistic Activity of Bacterial Association of Apple Shoots Against Phytopathogenic Fungi 420
- И. В. Парфинова, Л. П. Лобанова, А. Ю. Колесова 425
- Parfirova I. V., Lobanova L. P., Kolesova A. Yu.**
The Female Gametophyte Structure Features of Two *Nicotiana Tabacum* L. Mutant Lines 425
- Riga E. Yu., Anikin V. V.**
Acoustic Communication Signals between Ants of the Genus *Formica* (Hymenoptera: Formicidae) and Myrmecophilous Beetles of the Genus *Scydmaenus* (Coleoptera: Staphylinidae) 428
- Grinev V. S., Konnova S. A., Ignatov V. V.**
Fragmentation of Quercetin and Naringenin and Photoinduced Processes under Laser Desorption/Ionization Conditions 433
- Pilipko E. N.**
The Analysis of Phytophagous Mammals Trophic Activity in Different Biocenoses 439

Ecology

- Serebryakova S. Yu., Mosolova E. Yu., Tabachishin V. G.**
Dynamics of the Number and Current State of Population Red-footed Falcon (*Falco Vespertinus* Linnaeus, 1766) in the North of the Lower Volga Region 445
- Volkova E. M., Gorelova S. V., Chekova D. A.**
The Dynamic Ofecological Conditions and Accumulation of Chemical Elements in Genesis of Watershed Mires of Central Russia 450
- Baktasheva N. M., Boskhamdzheva S. G., Arsenov Y. E.**
Analysis of Vegetation Beams Northern Hills Ergeninskoy within the Republic of Kalmykia 463
- Samsonova A. M., Kabanov S. V., Samsonov Ye. V.**
Age Structure of Coppice Tree Stands of Upland Oak Forests of the Southern Part of Privolzhskaya Vozvyshechnost' 469

Information about the Authors

476



**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛОВ
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ»**

Главный редактор

Чумаченко Алексей Николаевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Короновский Алексей Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

Халова Виктория Анатольевна, кандидат физ.-мат. наук, доцент (Саратов, Россия)

Члены редакционного совета:

Балаш Ольга Сергеевна, кандидат экон. наук, доцент (Саратов, Россия)

Бучко Ирина Юрьевна, директор Издательства Саратовского университета (Саратов, Россия)

Данилов Виктор Николаевич, доктор ист. наук, профессор (Саратов, Россия)

Ивченков Сергей Григорьевич, доктор социол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Коссович Леонид Юрьевич, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Макаров Владимир Зиновьевич, доктор геогр. наук, профессор (Саратов, Россия)

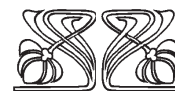
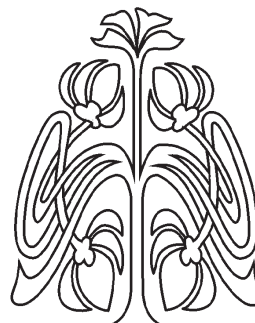
Прозоров Валерий Владимирович, доктор филол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Усанов Дмитрий Александрович, доктор физ.-мат. наук, профессор (Саратов, Россия)

Устьянцев Владимир Борисович, доктор филос. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шамионов Раиль Мунирович, доктор психол. наук, профессор (Саратов, Россия)

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биол. наук, профессор (Саратов, Россия)



**EDITORIAL COUNCIL OF THE JOURNALS
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES»**

Editor-in-Chief – Chumachenko A. N. (Saratov, Russia)

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

Executive Secretary – Khalova V. A. (Saratov, Russia)

Members of the Editorial Council:

Balash O. S. (Saratov, Russia)

Buchko I. Yu. (Saratov, Russia)

Danilov V. N. (Saratov, Russia)

Ivchenkov S. G. (Saratov, Russia)

Kossovich L. Yu. (Saratov, Russia)

Makarov V. Z. (Saratov, Russia)

Prozorov V. V. (Saratov, Russia)

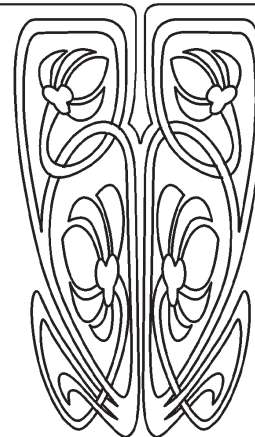
Usanov D. A. (Saratov, Russia)

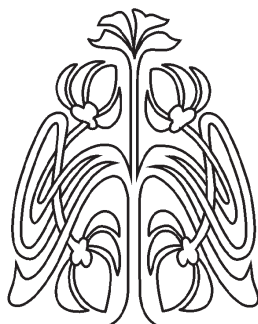
Ustiantsev V. B. (Saratov, Russia)

Shamionov R. M. (Saratov, Russia)

Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

**РЕДАКЦИОННЫЙ
СОВЕТ**





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

Главный редактор

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)

Заместитель главного редактора

Федотова Ольга Васильевна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Ответственный секретарь

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



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**

Члены редакционной коллегии:

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

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

Грибов Лев Александрович, доктор физико-математических наук, профессор, чл.-корр. РАН
(Москва, Россия)

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

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

Кузьмина Раиса Ивановна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Муштакова Светлана Петровна, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, чл.-корр. РАН
(Тольятти, Россия)

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

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

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: CHEMISTRY. BIOLOGY. ECOLOGY»**

Editor-in-Chief – Shlyakhtin G. V. (Saratov, Russia)

Deputy Editor-in-Chief – Fedotova O. V. (Saratov, Russia)

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

Members of the Editorial Board:

Anikin V. V. (Saratov, Russia)

Boldyrev V. A. (Saratov, Russia)

Gribov L. A. (Moscow, Russia)

Kashin A. S. (Saratov, Russia)

Konnova S. A. (Saratov, Russia)

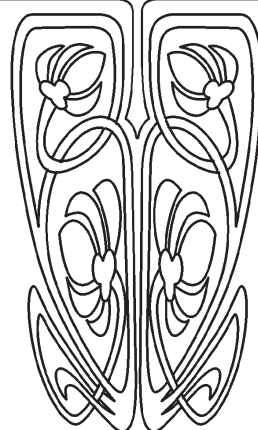
Kuzmina R. I. (Saratov, Russia)

Mushtakova S. P. (Saratov, Russia)

Rozenberg G. S. (Toliatty, Russia)

Chernova R. K. (Saratov, Russia)

Shipovskay A. B. (Saratov, Russia)





ХИМИЯ

УДК 547.796.1+547.791.9

ТЕРМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ О-ХЛОРФЕНИЛТЕТРАЗОЛОЦИКЛАНОПИРИМИДИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ТИПОМ СОЧЛЕНЕНИЯ

Н. О. Василькова, В. Н. Филимонова, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: vasilkovano@mail.ru

Температурная зависимость спектров ЯМР ^1H и данные ТСХ свидетельствуют о превращении угловых изомеров о-хлорфенилтетразолоцикланопиримидинов в термодинамически более стабильные линейные формы. Данные ИК-спектров регистрируют азидный интермедиат изомерных превращений.

Ключевые слова: тетразолоцикланопиримидины, термическая изомеризация, позиционные изомеры, тетразоло-азидная перегруппировка, ЯМР ^1H -, ИК-спектры.

Thermal Isomerization of O-Chlorophenyltetrazolocyclanopyrimidine with Different Structure Types

N. O. Vasilkova, V. N. Filimonova, A. P. Krivenko

Temperature dependence of the ^1H NMR spectra and TLC data suggest turning the corner isomers of o-chlorophenyltetrazolocyclanopyrimidine in the thermodynamically more stable linear forms. The IR spectra were recorded isomeric azide intermediate transformations.

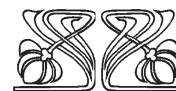
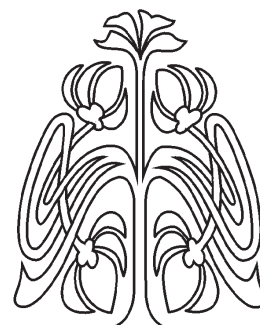
Key words: tetrazolocyclanopyrimidine, thermal isomerization, position isomers, azido-tetrazole reagggregation, ^1H NMR, IR spectra.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-367-369

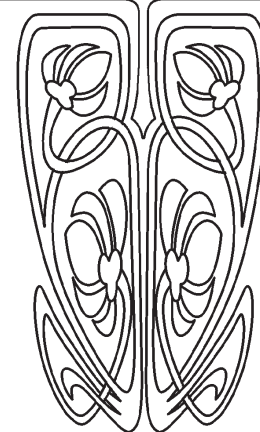
Одними из важнейших теоретических вопросов химии азолоазинов являются изомеризационные превращения, перегруппировки [1]. Так, в ряду тетразолопиримидинов выявлено влияние электронной природы заместителя на устойчивость тетразольного кольца изомерного ему азида, состояние азидо-тетразольного равновесия между ними [2].

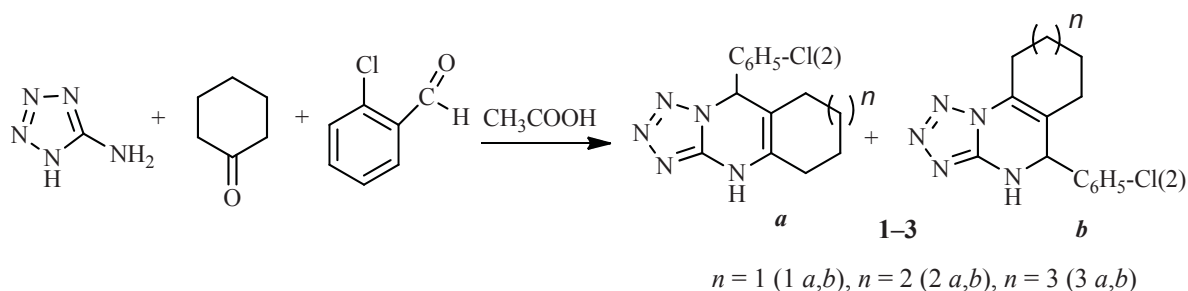
Нами впервые ранее установлена перегруппировка позиционных изомеров 9-фенилтетразологексагидрохиназолина при выдерживании (20°C) в растворе хлороформа [3] и представлена схема этой реакции, включающая последовательность превращений: изомер углового строения \rightarrow азидо \rightarrow изомер линейного строения.

В настоящей статье представлены новые данные по изучению изомерных превращений позиционных изомеров о-хлорфенилтетразологексагидрохиназолина 1 и его гомологов, содержащих циклопентановый (соединение 2) и циклооктановый (соединение 3) фрагменты. Исходные соединения получены трехкомпонентной конденсацией (110°C , ледяная уксусная кислота) о-хлорбензальдегида-С-аминотетразола-циклоалканонов (C_6 - C_8) в форме смеси изомеров с различным соотношением (от 6:1 до 1:1.3) в зависимости от размера циклоалкана [4].



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





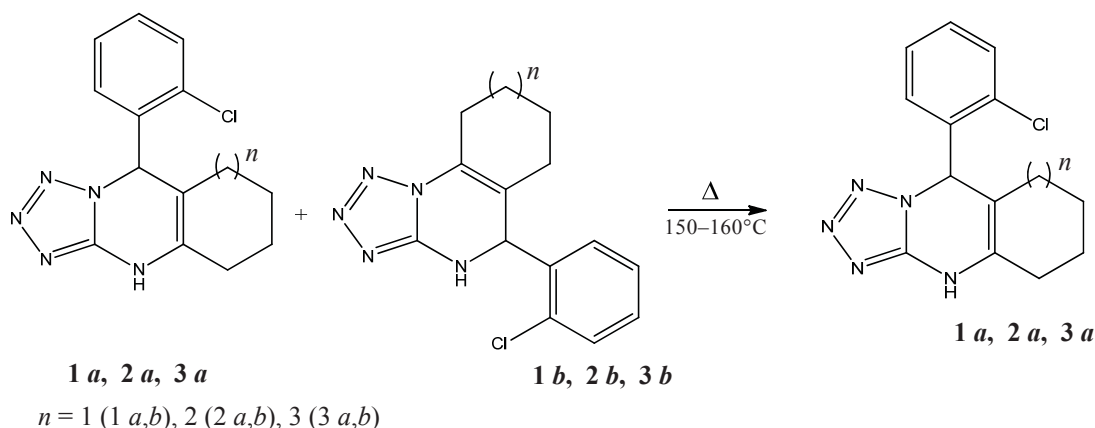
Согласно литературным аналогиям введение электроноакцепторного заместителя (в нашем случае *o*-хлорфенильного) способствует раскрытию тетразольного кольца и, следовательно, изомеризации [4].

Учитывая, что изомеризация является эндотермическим процессом, мы подвергли изомерные смеси *1 a, b; 2 a, b; 3 a, b* нагреванию

при 150–160 °С в отсутствие растворителя.

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ТСХ и ЯМР ¹H спектроскопии.

По данным ТСХ, смеси изомеров регистрируются в виде двух пятен с различными значениями Rf (таблица). После нагревания в течение двух часов и охлаждения на ТСХ оставалось пятно только одного изомера независимо от размера алицикла.



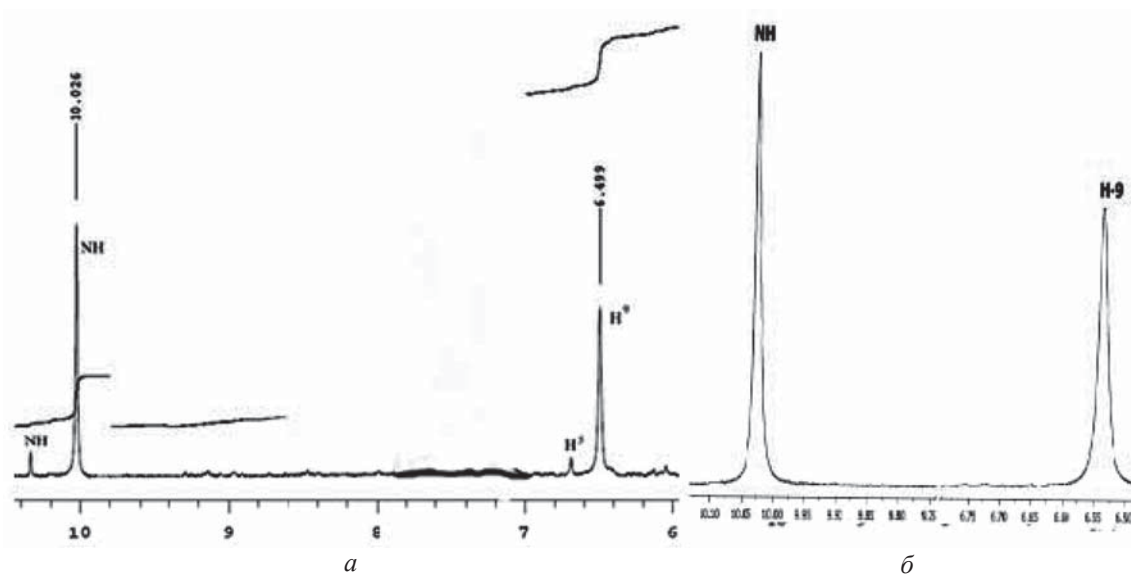
**Значение Rf (элюент : гексан : этилацетат : хлороформ = 1 : 5 : 1)
для тетразолоцикланоимидинов**

№ соединения	Rf исх. (20°C)	Rf через 2 часа нагревания (150–160°C)
1 a	0,58	0,58
1 b	0,78	–
2 a	0,64	0,64
2 b	0,97	–
3 a	0,63	0,63
3 b	0,92	–

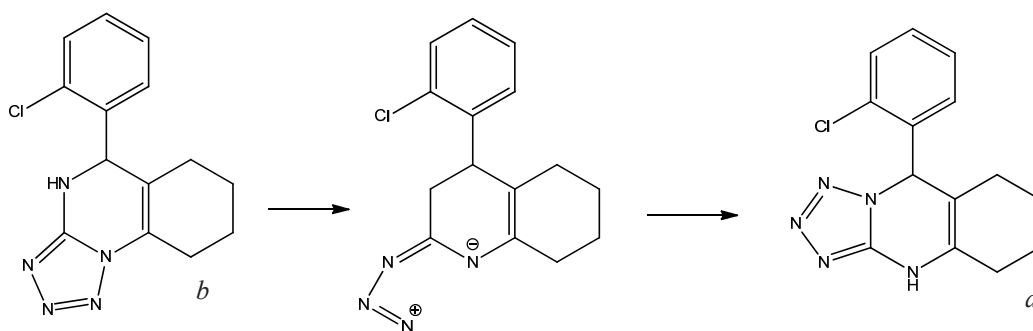
В спектрах ЯМР ¹H исходных смесей содержались сигналы протонов Н⁵ и Н⁹, ¹⁰, ¹¹ NH (два сигнала), а после нагревания сохранялись сигналы метинового протона Н⁹, ¹⁰, ¹¹ и NH (один сигнал). Так, в спектре ЯМР ¹H соединения *1 a, b* присутствовали изначально сигналы протонов NH (10.03, 10.19 м.д.), Н⁵ (6.65 м.д.) и Н⁹ (6.50 м.д.), а после изомеризации сигналы протонов NH и Н⁹ при 10.03 и 6.50 м.д. соответственно, принадлежащие линейному изомеру *1a* (рисунок).

Рассмотреть изомеризацию как превращение угловой формы «*b*» через азид в термодинамически более стабильную форму «*a*» с 1,4-дигидропиримидиновым фрагментом нам позволили ИК-спектры.

Так, в спектрах смесей *1 a, b* и *2 a, b* в таблетках КВг отмечены характеристичные полосы поглощения азидной формы ν_{as} 2133 см⁻¹ и ν_s 1196 см⁻¹, наряду с полосами колебаний тетразольного кольца при 752–704, 1474–1444 см⁻¹.



Фрагмент ЯМР ^1H спектра (DMSO-d_6): *a* – смеси изомеров 9-(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (**1a**) и 5--(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*a*]хиназолина (**1b**); *б* – 9-(2-хлорфенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-*b*]хиназолина (**1a**)



Полученные данные создают перспективу полностью селективного трехкомпонентного синтеза тетразолоцикланоимидинол с линейным сочленением колец при повышении температурного режима до 150–160°C в отсутствие растворителя.

Список литературы

- Goryaeva M. V., Burgart Ya. V., Ezhikova M. A. Reaction of 2-(Ethoxymethylidene)-3-oxo Carboxylic Acid Esters with Tetrazol-5-amine // Russ. J. Org. Chem. 2015. Vol. 51, № 7. P. 992–1002.
- Alkorta I., Blanco F., Elguero J. The azido-tetrazoletau-

tomerism in azoles and its relationships with aromaticity and NMRproperties // Tetrahedron. 2010. Vol. 66. P. 5071–5081.

- Василькова Н. О., Борисова М. Ю., Юрасов И. А., Кривенько А. П. Перегруппировка позиционных изомеров тетразологексагидрохинолина // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 1. С. 5–8.
- Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П. Синтез изомерных 7-(2-хлорфенилзамещенных) тетразоло[5,1-*b*]пиримидинол, аннелированных карбоциклами C5-C8 // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : сб. науч. тр. X Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием Саратов, 2015. С. 11–12.

Образец для цитирования:

Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П. Термическая изомеризация о-хлорфенилтетразолоцикланоимидинол с различным типом сочленения // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 367–369. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-367-369.



УДК 547.856.1

СИНТЕЗ ОРТО-R-ФЕНИЛ БЕНЗИМИДАЗОЛОГЕКСАГИДРОХИНАЗОЛИНОВ С УГЛОВЫМ СОЧЛЕНЕНИЕМ КОЛЕЦ

М. А. Ивонин, Д. К. Дымолазова,
В. В. Сорокин, А. П. Кривенько

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: ivonin.m@list.ru

Конденсация 2-аминобензимидазола, орто-замещенных бензальдегидов и циклогексанона протекает с образованием 10-орто-R-фенилзамещенных бенз[4,5]имидазоло-6,7,8,9,10,11-гексагидро[1,2-а]хиназолинов, имеющих угловое сочленение колец, строение которых установлено с помощью ЯМР ^1H , ^{13}C спектров.

Ключевые слова: 2-аминобензимидазол, орто-замещенные бензальдегиды, бензимидазолохиназолины, трехкомпонентная конденсация, ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C спектры.

Synthesis of Opto-R-Phenyl Benzimidazoloheksahydroquinazoline with Angular Articulation Rings

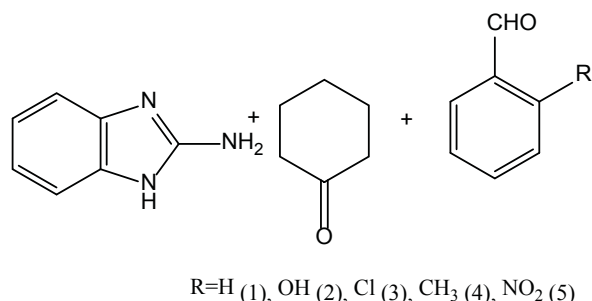
М. А. Ivonin, D. C. Dymolazova,
V. V. Sorokin, A. P. Kriven'ko

Condensation of 2-aminobenzimidazole, ortho-substituted benzaldehydes and cyclohexanone proceeds with the formation of 10-o-R-substituted phenyl benz[4,5]imidazo-6,7,8,9,10,11-hexahydro[1,2-a]quinazolines having angular articulation rings, structure which is set using IR, NMR, ^1H , ^{13}C spectra.

Keywords: 2-aminobenzimidazole, ortho-substituted benzaldehydes, three component condensation, benzimidazoquinazolines, positional isomers, NMR ^1H , ^{13}C , IR spectroscopy.

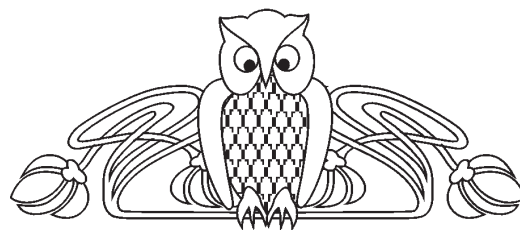
DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371

Синтез соединений бензимидазолохиназолинового ряда описан в немногочисленных публикациях и основывается на взаимодействии



Выходы продуктов колеблются от 84 до 40% в зависимости от характера заместителя в альдегидной компоненте.

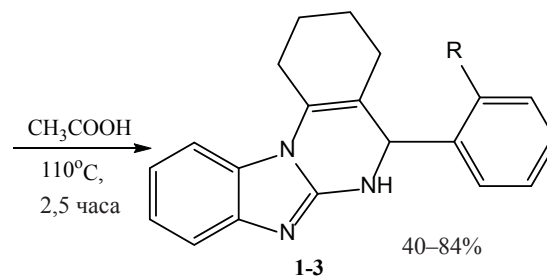
Можно полагать, что формирование бензи-



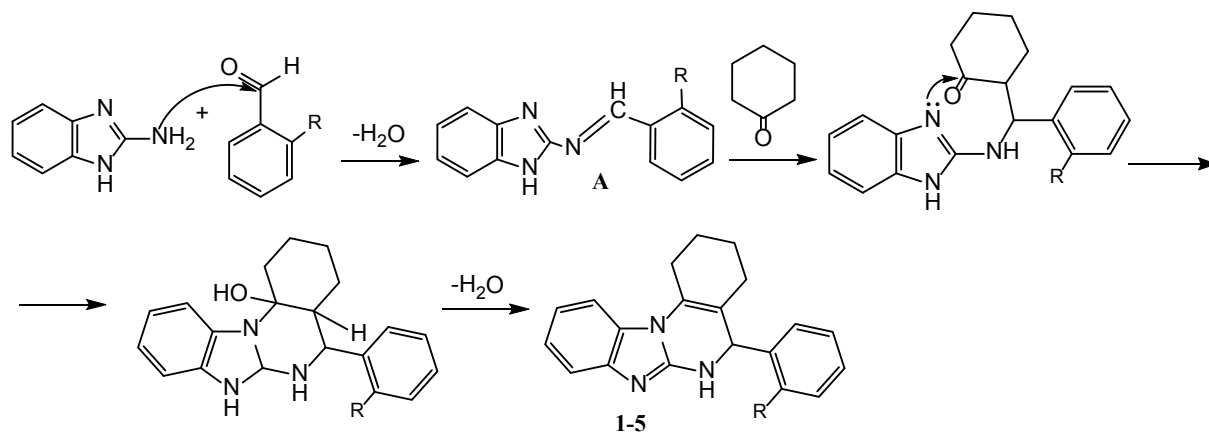
2-аминобензимидазолов с дикарбонильными соединениями [1, 2]. Нами впервые с целью синтеза новых представителей этого ряда, выявления особенностей их образования и изучения фармакологической активности, осуществлена трёхкомпонентная конденсация 2-аминобензимидазола, замещенных бензальдегидов, содержащих в орто-положении электронодонорные (CH₃, OH), электроноакцепторные (Cl, NO₂) группы и циклогексанона. Реакция протекает полностью селективно при кипячении эквимольных соотношений реагентов в растворе ледяной уксусной кислоты и приводит к образованию ранее неизвестных орто-R- бензимидазологексагидрохиназолинов 1–5 (таблица).

Температуры плавления и выходы бензимидазологексагидрохиназолинов 1–5

№ соединения	Значения R	Тпл, °С	Выход, %
1	H	166–172	84
2	OH	190–193	81
3	Cl	203–205	40
4	CH ₃	215–218	55
5	NO ₂	200–203	45



мидазологексагидрохиназолинов 1–5 протекает через альдимин А, его последующую конденсацию с циклогексаном, азицилизацию и дегидратацию:



Образование продуктов с угловым сочленением колец существенно отличается конденсацию с участием 2-аминобензимидазола от аналогичной реакции, где роль гетероциклического амина выполняет *S*-аминотетразол. В последнем случае первоначально возникающие угловые изомеры претерпевают перегруппировку в термодинамически более стабильные изомеры линейного строения, содержащие 1,4-дигидропиримидиновый фрагмент. Последние выделены в чистом виде при термической обработке (150–160°C) смеси изомеров [3]. Полученные нами результаты являются примером образования полигетероатомных гетероциклов с угловым сочленением колец, содержащих узловой атом азота. Попытка изомеризовать полученные бензимидазологексагидрохиназолины **1–5** посредством термического воздействия (150°C, 2 ч) оказалась безуспешной, что, вероятно, можно объяснить трудностью разрыва связи C_{4a}-N₅ (по сравнению со связью N-N в тетразолсодержащих системах), ответственную за изомеризацию.

Состав и строение полученных 10-орто-*R*-фенилзамещенных бенз[4,5]имидазо[6,7,8,9,10,11]-гексагидро[1,2-*a*]хиназолинов **1–5** подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектров. В ИК-спектрах присутствуют полосы валентных колебаний связей NH (3350–3444 см⁻¹), C=N (1615–1637 см⁻¹), ароматических колец (1455–1600 см⁻¹). В ЯМР

¹H спектрах имеются синглеты метиновых протонов H¹⁰ (6.26–6.35 м.д.) и NH протонов (10.35–10.49 м.д.), мультиплеты протонов алицикла (1.2–2.5 м.д.), а также бензольного кольца (6.88–7.25 м.д.) и арильного заместителя (7.35–7.77 м.д.). Положение двойной связи C7a-C9a подтверждается отсутствием сигналов винильных протонов. В ЯМР ¹³C спектрах количество и характер сигналов соответствует предложенному строению.

Наличие в полученных соединениях фармакофорного имидазолопиримидинового фрагмента при варьировании арильных заместителей создает перспективу изучения их фармакологической активности.

Список литературы

1. Petrova O. N., Zamigajlo L. L., Shishkin O. V. Multicomponent reaction of 2-aminobenzimidazole, arylglyoxals and 1,3-cyclohexanedione // Chem. of Heterocycl. Compounds. 2015. Vol. 51, iss. 4. P. 310–319.
2. Lipson V. V., Desenko S. M., Shishkina S. V., Shirobokova M. G., Shishkin O. V., Orlov V. D. Cyclocondensation of 2-aminobenzimidazole with dimedone and its arylidene derivatives // Chem. of Heterocycl. Compounds. 2003. Vol. 39, iss. 8. P. 1041–1047.
3. Василькова Н. О., Филимонова В. Н., Кривенько А. П. Термическая изомеризация *o*-хлорфенилтетразолоцикланоимидинолов с различным типом сочленения // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 367–369.

Образец для цитирования:

Ивонин М. А., Дымолазова Д. К., Сорокин В. В., Кривенько А. П. Синтез орто-*г*-фенил бензимидазоло-гексагидрохиназолинов с угловым сочленением колец // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 370–371. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-370-371.



УДК 544.522.121.2:546.661:615.33

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЕФЛОКСАЦИНА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ПРЕПАРАТЕ

Т. Д. Смирнова, Е. А. Желобницкая, Т. Г. Данилина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: smirnovatd@mail.ru

Показано, что пefлоксацин образует с тербием комплексы в нейтральной и слабокислой среде, которые характеризуются переносом энергии. Установлено, что в мицеллярной среде ПАВ эффективность переноса энергии возрастает. Максимальное увеличение интенсивности сенсibilизированной флуоресценции наблюдается в присутствии мицелл додецилсульфата натрия. Разработана флуориметрическая методика определения пefлоксацина в лекарственном препарате.

Ключевые слова: пefлоксацин, люминесценция, тербий, перенос энергии возбуждения.

Fluorimetric Determination of Pefloxacin in Pharmaceutical Preparation

T. D. Smirnova, E. A. Zhelobitskaya, T. G. Danilina

It is shown that pefloxacin forms a terbium complexes in neutral and mildly acidic conditions which are characterized by energy transfer. It is found that the micellar surfactant medium energy transfer efficiency increases. The maximum increase sensitized fluorescence intensity is observed in the presence of SDS micelles. A fluorimetric method for determination of pefloxacin in the drug was developed.

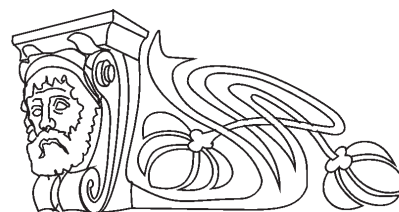
Key words: pefloxacin, luminescence, terbium, excitation energy transfer.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-372-376

Введение

Пefлоксацин (ПФ) – препарат группы фторхинолонов второго поколения, обладающий бактерицидным действием, применяется в клинической практике лечения инфекций дыхательных путей, вызванных грамотрицательными и грамположительными аэробными бактериями. Многочисленные случаи фальсификации лекарственных препаратов антимикробного действия вызывают необходимость в осуществлении контроля качества выпускаемой продукции фармацевтической промышленности с помощью простых, доступных и экспрессных методов.

Для определения содержания антибиотиков группы фторхинолонов чаще используют хроматографические, хромато-масс-спектрометрические и флуориметрические методы. Значительным преимуществом люминесцентных методов является простота, экспрессность и высокая чувствительность. В качестве аналитического сигнала исполь-



зуют интенсивность собственной флуоресценции пefлоксацина ($\lambda_{\text{возб}} = 278$ нм, $\lambda_{\text{флуор}} = 432$ нм) в мицеллярных средах анионного поверхностного активного вещества ДДС [1]. Диапазон определяемых содержаний в плазме крови и лекарственных препаратах составляет 0,06–1,20 мкг/мл, предел обнаружения – 0,06 мкг/мл.

Известна методика определения норфлоксацина (НОР), ципрофлоксацина (ЦФ) и пefлоксацина в сыворотке крови, основанная на измерении сенсibilизированной флуоресценции иона Tb^{3+} в присутствии второго лиганда триоктилфосфиноксида при pH 5.5 в мицеллярных растворах цетилпиридиния (ЦПХ) [2]. При поглощении электромагнитного излучения ПФ переходит в возбужденное синглетное, затем триплетное состояние, обладающее большей продолжительностью жизни. Превышение энергии триплета резонансного уровня иона Tb^{3+} обеспечивает внутримолекулярный перенос энергии на ион металла с последующей люминесценцией ($\lambda_{\text{фл}} = 490; 545; 580; 620$ нм), соответствующей переходам ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_6$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, ${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_3$. Максимальная флуоресценция наблюдается при сверхчувствительном переходе с $\lambda_{\text{фл}} = 545$ нм. В случае использования вторых лигандов, содержащих хромофорные группы, возможно увеличение интенсивности флуоресценции, связанное не только с замещением остаточных молекул воды в координационной сфере иона комплексообразователя, но и с дополнительным лиганд-метальным внутримолекулярным переносом энергии возбуждения (усилением эффекта антенны). В этой связи представляет интерес апробация в качестве второго лиганда хромофорсодержащих реагентов, эффективных сенсibilизаторов РЗЭ, таких как производные 2,2-бипиридина или β -дикетоны.

Известен флуориметрический способ определения ПФ в присутствии серебряных наночастиц [1], которые способствуют увеличению интенсивности сенсibilизированной флуоресценции комплекса с Tb^{3+} и позволяют понизить



предел обнаружения до $0,8 \cdot 10^{-10}$ г/мл. Однако механизм взаимодействия не изучен.

Целью работы явилось изучение флуоресцентных свойств ПФ и его комплекса с ионом Tb^{3+} в присутствии хромофорсодержащих органических лигандов, мицелл различной природы ПАВ в растворах и на поверхности целлюлозной матрицы.

Экспериментальная часть

Реагенты. Пefлoксацин мезилата дигидрат, «Sigma-aldrich» с содержанием основного вещества не менее 99%. Раствор $1,0 \cdot 10^{-2}$ М готовят растворением точной навески в воде. Поверхностно-активные вещества: неионогенные Тритон X-100, «Sigma», содержание основного вещества не менее 99%; Бридж-35, «Acros», основного вещества не менее 99%; Твин-80, «Sigma» с основным веществом не менее 99%; анионные: натрия додецилсульфат (ДДС), «AppliChem», содержание основного вещества не менее 99%; катионные – цетилпиридиний хлорид, «Sigma», содержание основного вещества не менее 96%. Растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ М готовят растворением точной навески веществ в воде. 1,10-Фенантролин солянокислый, квалификации х.ч. фирмы «Chemapol» готовили концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ растворением точной навески в бидистиллированной воде. В качестве второго лиганда выступает 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (ДДФен), «Fluka», с содержанием основного вещества не менее 98%. Раствор с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ М готовят растворением точной навески в n-пентаноле. Триоктилфосфиноксид (ТОФО), «Sigma», основного вещества не менее 99%, используют раствор в этаноле концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ М. Теноилтрифторацетон (ТТА), «Fluka», с содержанием основного вещества не менее 98%. Раствор с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-2}$ М готовят растворением точной навески вещества в этиловом спирте. Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) классификации ч.д.а., «Реахим», готовят растворением точной навески в бидистиллированной воде.

Аппаратура. Спектрофлуориметр LS-55 фирмы «Perkin – Elmer», источник возбуждения – импульсная ксеноновая лампа. Ширина щели возбуждения 10 нм, флуоресценции 5 нм. Скорость регистрации спектров 300 нм/мин. Измерения проводят в кварцевой кювете с толщиной слоя 1 см. Сигнал регистрируют под углом 90° к возбуждающему свету в режиме времени разрешенной флуоресценции со временем за-

держки 0,03 мс. Значение pH контролируют на pH-метре pH-673 М со стеклянным индикаторным электродом и хлоридсеребряным электродом сравнения.

Автоматические дозаторы LabMATE объемом: 0,5–10; 20–200; 100–1000 мкл.

Результаты и их обсуждение

Спектральные характеристики ПФ.

Спектр возбуждения ПФ характеризуется полосой невысокой интенсивности $\lambda_{\text{возб}} = 279$ нм и соответственно обладает незначительной собственной флуоресценцией, поэтому для его определения используют методики, основанные на измерении сенсibilизированной флуоресценции его комплексов с ионами Tb^{3+} . Нами показано, что в системе Tb^{3+} – ПФ осуществляется перенос энергии возбуждения от триплета ПФ на резонансный уровень иона Tb^{3+} . При введении в раствор ПФ различных добавок соли иона Tb^{3+} наблюдается тушение собственной флуоресценции лиганда. В то же время в спектре появляются новые полосы эмиссии, характерные для флуоресценции иона Tb^{3+} , интенсивность которых возрастает с увеличением его концентрации (рис. 1). Линейная зависимость тушения флуоресценции лиганда-донора от концентрации акцептора – ионов Tb^{3+} позволяет предположить статический механизм переноса энергии возбуждения, связанный с процессами комплексообразования в исследуемой системе.

Влияние мицелл ПАВ. Эффективность переноса энергии в бинарном комплексе возрастает при переходе от гомогенных водных растворов к микрогетерогенным организованным средам мицелл ПАВ. Роль мицелл состоит в концентрировании, сближении компонентов комплекса, увеличении его устойчивости и экранировании флуоресцирующего центра от посторонних тушителей [3]. Изучено влияние мицелл различных типов ПАВ на интенсивность сенсibilизированной флуоресценции хелата Tb^{3+} – ПФ. Проведение реакции комплексообразования в среде неионогенных (Тритон X-100, Бридж-35, Твин-80) и катионного (ЦПХ) ПАВ сопровождается тушением сенсibilизированной флуоресценции. Использование мицеллярного раствора анионного ДДС позволяет увеличить интенсивность эмиссии системы в 3 раза, что связано с эффективной сольubilизацией положительно заряженного комплекса в мицеллы с отрицательно заряженной поверхностью (рис. 2). Оптимальная концентрация ДДС составляет $1,0 \cdot 10^{-3}$ М.

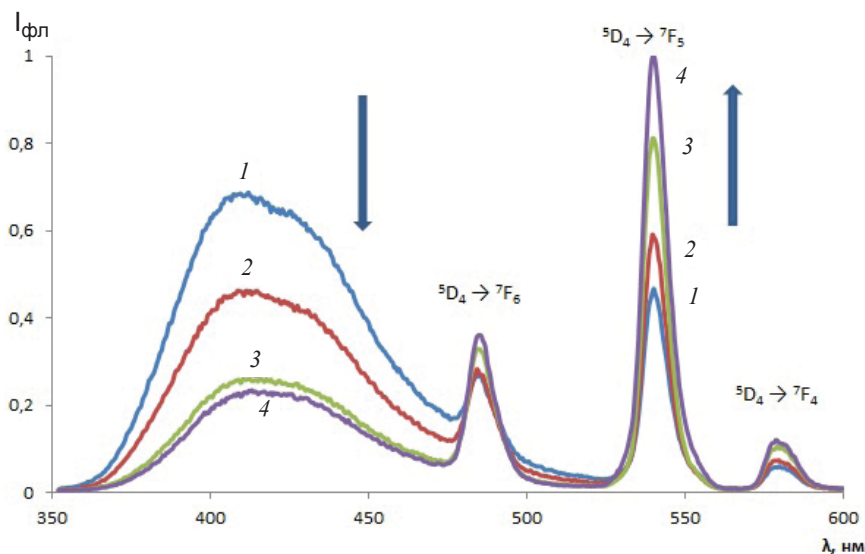


Рис. 1. Спектры флуоресценции растворов комплексов Tb^{3+} - ПФ:
1 - $C_{Tb(III)} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; 2 - $C_{Tb^{3+}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; 3 - $C_{Tb^{3+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М; 4 - $C_{Tb^{3+}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М;
5 - $C_{Tb^{3+}} = 1 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{ПФ} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; $\lambda_{возб} = 279$ нм

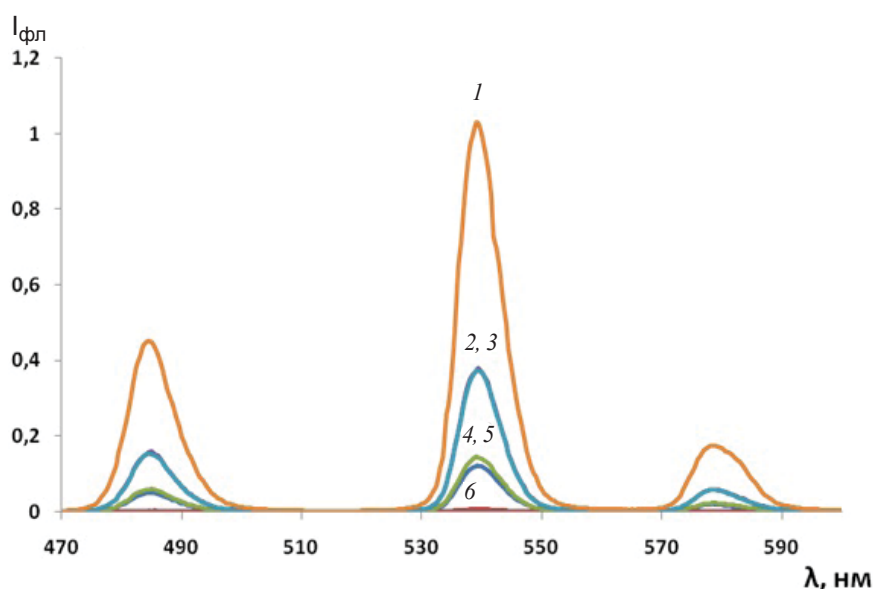


Рис. 2. Спектры флуоресценции растворов комплексов:
1 - Tb^{3+} - ПФ -ДДС; 2 - Tb^{3+} -ПФ; 3 - Tb^{3+} -ПФ-ЦПХ; 4 - Tb^{3+} -ПФ-Бридж-35;
5 - Tb^{3+} - ПФ-Тритон X-100; 6 - Tb^{3+} -ПФ -Твин-80; $C_{ПФ} = 1 \cdot 10^{-5}$ М, $C_{Tb(III)} = 1 \cdot 10^{-3}$ М;
 $pH = 6.0$, $\lambda_{возб} = 279$ нм

Влияние второго лиганда. В качестве второго лиганда выступают органические реагенты, которые чаще всего используются на практике во флуориметрическом анализе: ДДФен, ЭДТА, Фен, ТОФО и ТТА. Установлено, что в присутствии ДДФен в системе образуется труднорастворимое соединение. Введение добавок Фен и ТТА к растворам Tb^{3+} -ПФ сопровождается тушением флуоресценции, что, по-видимому, связано с конкурирующим комплексообразованием

(рис. 3). В присутствии ЭДТА и ТОФО интенсивность сенсibilизированной флуоресценции практически не изменяется (см. рис. 3). Таким образом, применение второго лиганда в исследуемой системе не имеет практического значения.

Оптимальные условия флуоресценции. Показано, что интенсивность сенсibilизированной флуоресценции в системе Tb^{3+} -ПФ-ДДС зависит от кислотности среды и максимальна при pH 5.5–6.5 (рис. 4).

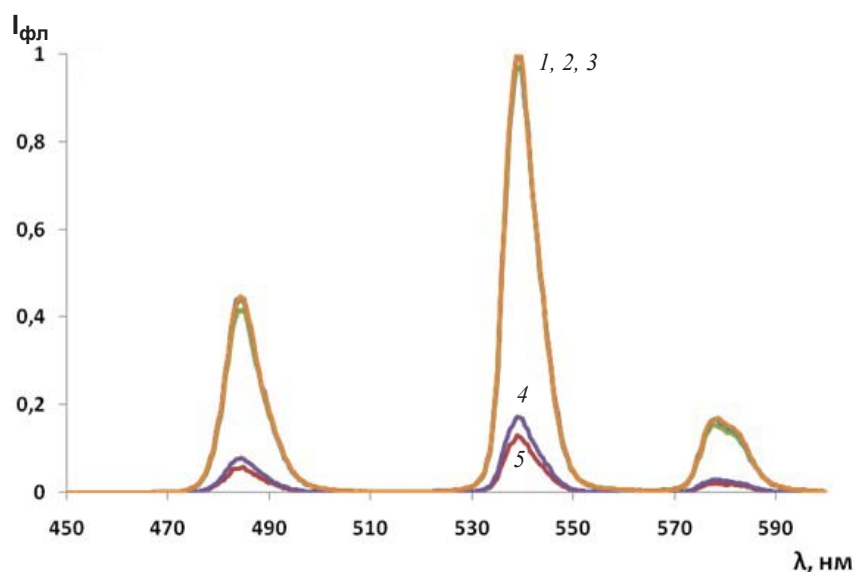


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов комплексов:
 1 – Tb³⁺-ПФ-без 2-го лиганда-ДДС; 2 – Tb³⁺-ПФ –ТОФО –ДДС; 3 – Tb³⁺- ПФ-
 ЭДТА-ДДС; 4 – Tb³⁺-ПФ-Фен-ДДС; 5 – Tb³⁺-ПФ –ТГА-ДДС; C_{ПФ} = 1·10⁻⁵ М;
 C_{Tb³⁺} = 1·10⁻³ М; рН = 6.0; λ_{возб} = 279 нм

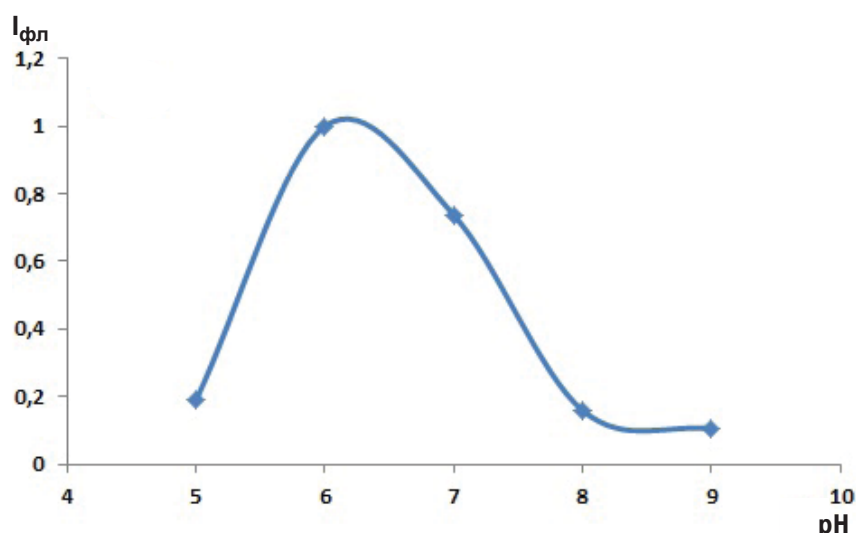


Рис. 4. Влияние кислотности среды на интенсивности сигнала сенсibilизированной
 флуоресценции хелата Tb³⁺-ПФ в мицеллярных растворах ДДС. C_{Tb³⁺} = 6·10⁻⁵ М,
 C_{пф} = 1·10⁻⁵ М, λ_{возб} = 279 нм

Порядок сливания компонентов также влияет на интенсивность аналитического сигнала. Оптимальный результат измерения флуоресценции достигается при следующей последовательности добавления компонентов реакции: ДДС-ПФ-Tb³⁺.

Применяя способ регистрации люминесценции в сочетании с разрешением во времени, можно увеличить интенсивность аналитического сигнала. Нами установлено, что возрастание времени задержки измерения сигнала способ-

ствует росту его интенсивности. Максимальное значение люминесценции наблюдается в случае задержки-0.03 мс.

Влияние сорбции. В качестве матрицы для иммобилизации комплекса Tb³⁺-ПФ использовалась фильтровальная бумага, обработанная 1.0 М раствором сахарозы, позволяющая уменьшить неоднородность материала, устранить влагу, подавить диффузию флуоресцирующих частиц. Интенсивность аналитического сигнала увеличивается в присутствии анионного



ПАВ–ДДС, катионные и неионогенные способствуют тушению флуоресценции. Оптимальная концентрация ДДС составляет $1.0 \cdot 10^{-3}$ М. Интенсивность флуоресценции системы зависит от кислотности среды и максимальна при pH 5,0–6,5.

Нами показано, что интенсивность флуоресценции системы Tb³⁺–ДДС зависит от концентрации ПФ, но в случае проведения определения в растворе линейная зависимость соблюдается в более узком диапазоне концентраций с меньшей чувствительностью (табл. 1).

Таблица 1

Линейная зависимость интенсивности флуоресценции системы Tb³⁺–ДДС от концентрации ПФ в растворе и на поверхности матрицы

Система	Диапазон концентраций ПФ, М	Уравнение линейности	r ²
Раствор	$5.0 \cdot 10^{-8} - 1.0 \cdot 10^{-5}$	$Y = -0.70x + 6.1$	0.982
Матрица	$2.0 \cdot 10^{-8} - 1.0 \cdot 10^{-5}$	$Y = -0.64x + 5.8$	0.991

Определение ПФ в препарате «Абактал».

На основании проведенных исследований разработана флуориметрическая методика определения содержания ПФ в лекарственном препарате «Абактал» («Lek», Словения) с использованием метода градуировочного графика.

10–15 таблеток препарата растирают в ступке до порошкообразного состояния, навеску (соответствующую весу одной таблетки) переносят в колбу, объемом 25 мл, растворяют в бидистиллированной воде, в ультразвуковой ванне (20 мин.). Аликвотную часть (0.20–0.30 мл) предварительно разбавленного в 100 раз раствора переносят в пробирку, добавляют 1 мл буферного раствора (pH 6.0), 0,2 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора соли Tb³⁺; 0,4 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М ДДС, буферный раствор до общего объема 4 мл. Измеряют интенсивность флуоресценции с временной задержкой 0,03 мс ($\lambda_{\text{возб}} = 278$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 545$ нм) и по градуировочному графику определяют содержание ПФ в лекарственном препарате.

В табл. 2 представлены результаты определения ПФ в лекарственном препарате. Правильность контролировали методом «введено – найдено» (табл. 3). Кроме ПФ в состав таблетки входят вспомогательные вещества: крахмал,

поливинилпирролидон, лактоза, стеарат кальция, целлюлоза. Предварительный эксперимент позволил установить, что вспомогательные вещества при данных содержаниях не оказывают мешающего действия.

Таблица 2

Результаты определения пefлоксацина в лекарственном препарате «Абактал» (n = 3, p = 0,95). Заявленное содержание 400 мг

Образец	Найдено, мг	
	$x \pm \Delta x$	S _r
1	490 ± 290	0.12
2	410 ± 150	0.15

Таблица 3

Контроль правильности определения пefлоксацина в препарате «Абактал» методом «введено – найдено» (n = 3, p = 0,95, t_{табл} = 4,30)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S _r	t _{экспер}
0,47	0,51 ± 0,01	0,03	2,17
0,23	0,23 ± 0,02	0,04	1,73
0,93	0,96 ± 0,04	0,02	2,02

Выводы

В результате проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что ПФ в нейтральной и слабнокислой средах образует комплекс с ионом Tb³⁺, характеризующийся переносом энергии возбуждения;
2. Показано, что в присутствии мицелл ДДС интенсивность флуоресценции системы Tb³⁺–ПФ увеличивается в 3 раза;
3. Разработана флуориметрическая методика определения ПФ в лекарственном препарате.

Список литературы

1. Du L. M., Wang J. P., Wang C. X. The fluorescence characteristics of micelle inclusion of pefloxacin and its application // Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi. 2004. Vol. 24, № 7. P. 855–857.
2. Veiopoulou C., Ioannou P., Lianidou E. Application of terbium sensitized fluorescence for the determination of fluoroquinolone antibiotics pefloxacin, ciprofloxacin and norfloxacin in serum // J. of Pharm. and Biomed. Analysis. 2003. Vol. 15, № 12. P. 1839–1844.
3. Shtykov S. N. Surfactants in analysis : Progress and development trends // J. of Analyt. Chem. 2000. Vol. 55, № 7. P. 608–614.

Образец для цитирования:

Смирнова Т. Д., Желобицкая Е. А., Данилина Т. Г. Флуориметрическое определение пefлоксацина в лекарственном препарате // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 372–376. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-372-376.



УДК 678.01:543.05+543.426:504.5:351.777.6

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ТВЕРДОФАЗНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИНДИКАТОРНЫХ СООТНОШЕНИЙ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ



Е. В. Волкова¹, С. М. Рогачева¹, Г. Н. Хуршудян¹,
М. И. Отраднова¹, М. Суска-Малавска², А. Б. Шиповская^{1,3}

¹Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.

²Варшавский университет, Центр биологических и химических исследований, Польша

³Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Исследованы процессы люминесценции ПАУ (антрацена, фенантрена, пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(а)пирена) в водных средах и в твердой фазе матрицы из диацетата целлюлозы после сорбции из данных сред. Установлено, что метод твердофазной люминесценции (ТФЛ) позволяет увеличить чувствительность определения ПАУ в воде без предварительной экстракции и концентрирования, исключение составляет хризен. Полученные спектральные характеристики позволяют полагать, что с помощью метода ТФЛ можно обнаруживать пары индикаторных изомеров ПАУ.

Ключевые слова: полициклические ароматические углеводороды, твердофазная люминесценция, твердофазная экстракция, диацетат целлюлозы.

Application of Solid-surface Luminescence for Determination Indicator Coefficients of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

E. V. Volkova, S. M. Rogacheva, G. N. Khurshudyan,
M. I. Otradnova, M. Suska-Malawska, A. B. Shipovskaya

Luminescence of PAH (anthracene, phenanthrene, pyrene, fluoranthene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(a)pyrene) in aqueous media and in the solid phase of cellulose diacetate is investigated. It is established that solid surface luminescence (SSL) analysis increases the detection sensitivity of PAH in water without extraction and pre-concentration with organic solvents, an exception is chrysene. The spectral characteristics show SSL-method to be using for detection of indicator isomers pairs of PAH.

Key words: polycyclic aromatic hydrocarbons, solid-surface luminescence, solid-phase extraction, cellulose diacetate.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-377-382

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) – часто встречающиеся поллютанты, по уровню биологического воздействия их относят к разряду суперэкотоксикантов [1]. Многолетние токсикологические исследования позволили выявить соединения группы ПАУ, которые необходимо постоянно контролировать в окружающей среде в связи с их токсичностью и высокой вероятностью поступления из техно-

генных источников. В список контролируемых ПАУ, предложенный Агентством по охране окружающей среды США (EPA US), включены 16 соединений данной группы. Наиболее выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами из этого ряда соединений обладает бенз(а)пирен, который подлежит обязательному контролю во всех объектах окружающей среды и продуктах питания на территории РФ. Данные о его наличии характеризуют уровень токсичности объекта, однако не позволяют однозначно судить об источнике загрязнения, поскольку бенз(а)пирен присутствует в продуктах горения самых разных материалов.

Для определения источников загрязнения используют соотношение изомеров ПАУ с различной термодинамической устойчивостью [2] из числа 16 наиболее токсичных представителей [3]. На пирогенное происхождение ПАУ указывает увеличение доли термодинамически менее стабильных изомеров. Предложены коэффициенты соотношения изомеров, образующихся в процессах горения (в том числе бытовых отходов) и в процессах разложения органических субстанций (например, нефти и нефтепродуктов) [4]. Например, отношение антрацена к сумме антрацена и фенантрена ($An/An+Ph$) более 0,5 свидетельствует о процессах горения как источнике этих изомеров. Соотношение флуорантен/флуорантен+пирен ($Fl/Fl+Py$) более 0,5 отражает горение угля, древесины, бензина. Соотношение изомеров бенз(а)антрацена и хризена ($BaA/BaA+Cr$) более 0,4 также служит индикатором процессов горения органического топлива [5, 6]. В работе [7] соотношения изомеров ПАУ использованы для оценки источников загрязнения почвы вблизи железной дороги, по низким значениям коэффициента $An/An+Ph$ определены участки, загрязненные нефтепродуктами. Для установления концентрации компонентов таких смесей при их совместном присутствии успешно применяются хемометрические алгоритмы MILCA, SNICA, ALS и др. [8, 9].

Как правило, количественное определение ПАУ проводят хроматографически (ВЭЖХ,



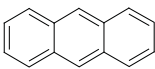
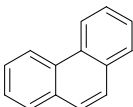
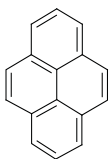
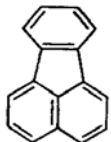
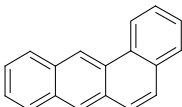
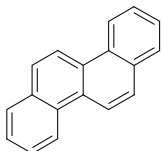
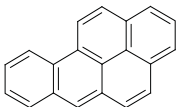
ГХ-МС). Перспективными для обнаружения ПАУ являются люминесцентные методы, в частности твердофазная люминесценция (ТФЛ), которая сочетает сорбционное концентрирование вещества на твердой матрице с его последующим люминесцентным определением. ТФЛ-анализ обладает высокой чувствительностью, не требует применения сложной аппаратуры и длительной пробоподготовки, что позволяет предложить его для экспресс-контроля объектов окружающей среды. Ранее нами была доказана эффективность использования пленок из диацетата целлюлозы (ДАЦ) в качестве твердофазных матриц для сорбции пирена – одного из представителей класса ПАУ – в водных средах и последующего определения его методом ТФЛ [10].

Целью данной работы было исследовать процессы люминесценции индикаторных ПАУ (антрацен, фенантрен, пирен, флуорантен, бенз(а)антрацен, хризен, бенз(а)пирен), сорбированных на матрицы из диацетата целлюлозы, и определить возможность применения ТФЛ-анализа для оценки источников эмиссии ПАУ, обнаруженных в объектах ОС.

Объекты и методы исследования

В работе использовали стандартные растворы ПАУ, представленных в таблице, в дихлорметане с концентрацией 1,0–10,0 г/л (SIGMA-ALDRICH, стандартные образцы ПАУ для анализа объектов окружающей среды (Supelco), USA). Рабочие растворы с концентрацией 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-5}$,

Структура и спектральные характеристики люминесценции используемых в работе ПАУ

№	Название (сокращение)	Структурная формула	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Диапазон длин волн, нм
1	Антрацен		343	383 404 428	360–450
2	Фенантрен		248	352 366 384	310–410
3	Пирен		320	374 394	350–420
4	Флуорантен		287	461	390–550
5	Бенз(а)антрацен		288	391 411 435	360–480
6	Хризен		264	367 388 407	340–470
7	Бенз(а)пирен		296	408 431 457	380–480



10^{-5} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-4} г/л готовили последовательным разбавлением стандартных растворов этиловым спиртом до достижения концентрации 10^{-2} – 10^{-3} г/л, далее – последовательным разбавлением водой, учитывая растворимость ПАУ в воде [11].

Мембраны ДАЦ готовили из промышленного хлопьевидного образца ДАЦ со средневязкостной молекулярной массой 77 кДа, степенью ацетилирования 55%, влажностью 3%. Формование проводили из 2 мас. % растворов ДАЦ в смеси ацетон (ч.д.а.) : вода (95 : 5) в стандартных условиях сухим способом. Раствор наносили на зеркальные плоские стекла, предварительно обезжиренные этиловым спиртом и ацетоном, с помощью круглой стеклянной фильеры. Полноту удаления растворителя контролировали по изменению массы. Толщина ДАЦ в сухом состоянии составила 45 ± 5 мкм.

Сорбцию веществ из водных растворов на матрицы ДАЦ осуществляли с помощью системы, состоящей из одноразового стерильного шприца Master UNI «PharmLine Limited» (Corwall Buildings, Great Britain, Birmingham) объемом 10 мл, оправы шприцевого фильтра для удерживания сорбента (материал поликарбонат с силиконовым уплотнением, диаметр 25 мм, производитель Sartorius Stedim Biotech, Германия) и приемного резервуара. Сорбцию проводили в динамическом режиме, для этого пробу анализируемого раствора объемом 10 мл пятикратно пропускали через мембрану, матрицу извлекали, высушивали и регистрировали спектры ТФЛ.

Флуоресцентный анализ проводили на спектрофлуориметре Флюорат-02-Панорама («Люмэкс», Санкт-Петербург), используя для каждого ПАУ характеристическую $\lambda_{\text{возб}}$ регистрировали спектр флуоресценции вещества, определяли интенсивность флуоресценции при характеристической $\lambda_{\text{фл}}$ (см. таблицу). Для измерения флуоресценции на матрице использовали держатели для твердых образцов.

Результаты и их обсуждение

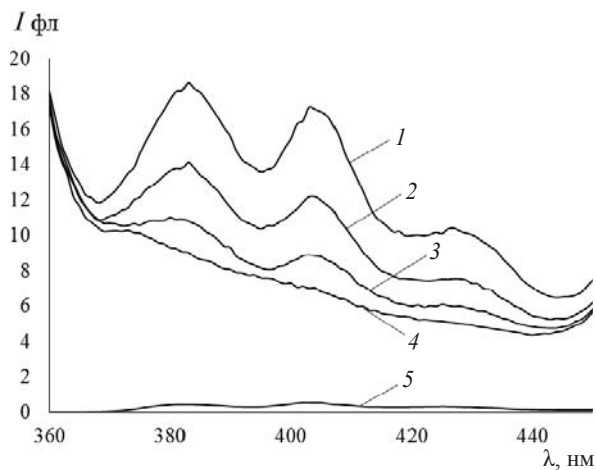
Исследованы спектры флуоресценции ПАУ (см. таблицу), по соотношению содержания которых можно определить источник эмиссии: антрацен – фенантрен, пирен – флуорантен, бенз(а)антрацен – хризен, а также спектр наиболее токсичного индикаторного ПАУ – бенз(а)пирена.

Спектры ПАУ снимали в водно-спиртовых средах при содержании флуорофоров 10^{-3} – 10^{-6} г/л и в твердой фазе ДАЦ мембран после сорбции из этих растворов. Длину волны возбуждения вы-

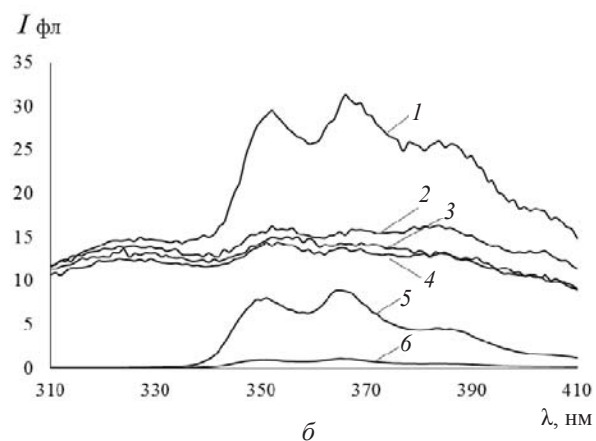
бирали, используя литературные данные [12] и спектры по возбуждению. В таблице приведены характеристические пики флуоресценции используемых ПАУ при выбранных длинах волн возбуждения. Важно отметить, что спектральные характеристики соединений в растворах и на матрицах идентичны.

При рассмотрении спектров флуоресценции практически всех исследуемых ПАУ выявлено, что интенсивность их ТФЛ на матрицах из ДАЦ превышает флуоресценцию в растворе, из которого проводилась сорбция.

В спектре антрацена (рис. 1, а), снятого в растворе вещества с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/л, нет выраженных пиков флуоресценции. При сорбции антрацена из растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ г/л обнаружен заметный



а



б

Рис. 1. Спектры флуоресценции: а – антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/л (1), 10^{-4} г/л (2), $5 \cdot 10^{-5}$ г/л (3); ДАЦ (4); антрацена в водно-спиртовом растворе с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ г/л (5); б – фенантрена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} г/л (1), 10^{-5} г/л (2), 10^{-6} г/л (3); ДАЦ (4); фенантрена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6)



ТФЛ-сигнал вещества в фазе сорбента, интенсивность данного сигнала уменьшается прямо пропорционально содержанию, что говорит о возможности количественного определения антрацена данным способом. Фенантрен (см. рис. 1, б) определяется в том же диапазоне концентраций. Длины волн возбуждения, длины волн испускания веществ существенно различаются, спектры ТФЛ перекрываются незначительно – в диапазоне $\lambda = 380\text{--}400$ нм. Два характеристических пика у каждого соединения не совпадают и не перекрываются. Это делает возможным идентификацию антрацена и фенантрена при совместном присутствии. Определяемый диапазон концентраций соединений позволяет рассчитывать широкий спектр значений коэффициента A_p/A_{p+Ph} и, как следствие, идентифицировать источник эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары пирен – флуорантен установлено, что ТФЛ-сигнал пирена (рис. 2, а) не является самым высоким по относительной шкале люминесценции по сравнению с другими ПАУ, но диапазон определяемых концентраций пирена шире (охватывает 2 порядка от 10^{-6} до 10^{-4} г/л) и предел обнаружения ниже (достигает 10^{-6} г/л). Флуорантен (см. рис. 2, б) можно определять методом ТФЛ при содержании в сорбате в диапазоне $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$ г/л. При концентрации 10^{-5} г/л ТФЛ сигнал флуорантена не отличим на фоне, создаваемом матрицей, т.е. определению этого ПАУ мешает пик матрицы ДАЦ при 460 нм. Спектры ТФЛ этой индикаторной пары перекрываются незначительно, характеристические пики не совпадают и не перекрываются, что делает возможным идентификацию этих веществ при совместном присутствии. Поскольку величина коэффициента F_I/F_{I+P_u} зависит от содержания пирена, возможность его определения в широком диапазоне концентраций позволяет считать метод ТФЛ применимым для оценки источника эмиссии ПАУ.

При рассмотрении спектров флуоресценции индикаторной пары бенз(а)антрацен – хризен выявлено, что высокий сигнал ТФЛ после сорбции ПАУ из раствора наблюдается только у бенз(а)антрацена (рис. 3). Хризен в растворах $10^{-4} - 10^{-6}$ г/л и на матрице ДАЦ не проявлял выраженного сигнала флуоресценции. Возможно, хризен не сорбируется на поверхности матрицы. Таким образом, расчет индикаторного коэффициента для данной пары изомеров невозможен.

Исследования ТФЛ бенз(а)пирена выявили наиболее интенсивный сигнал его люминесцен-

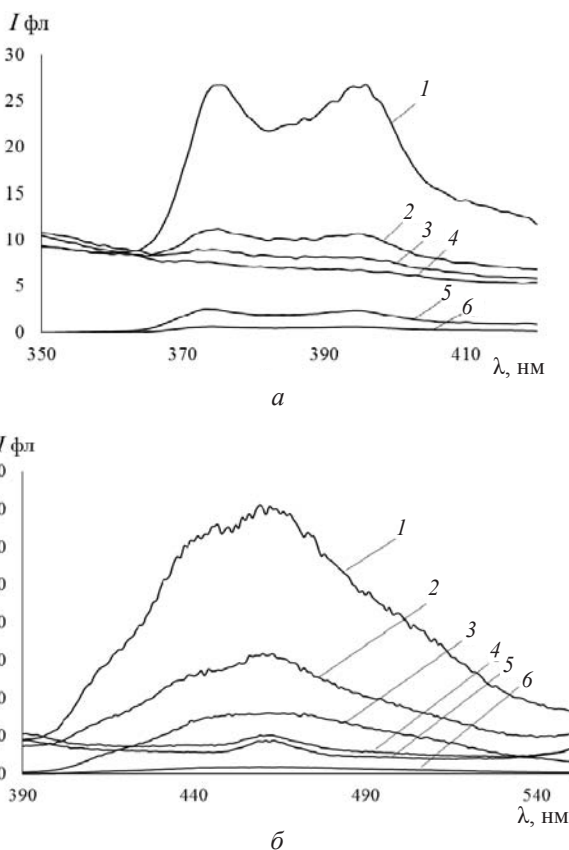


Рис. 2. Спектры флуоресценции: а – пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} г/л (1), 10^{-5} г/л (2), 10^{-6} г/л (3); ДАЦ (4); пирена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6); б – флуорантена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-3} г/л (1), 10^{-4} г/л (2), 10^{-5} г/л (3); ДАЦ (4); флуорантена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-3} г/л (5), 10^{-4} г/л (6)

ции в твердой фазе ДАЦ среди тестируемых ПАУ (рис. 4). Определение бенз(а)пирена как индивидуального соединения актуально для проведения санитарно-гигиенических исследований в РФ. Важно, что в течение 2 месяцев интенсивность сигнала вещества на матрице остается на прежнем уровне, что удобно для сохранения результатов определения, например, с целью последующей их проверки.

Таким образом, нами исследованы процессы люминесценции ПАУ (антрацена, фенантрена, пирена, флуорантена, бенз(а)антрацена, хризена, бенз(а)пирена) в водных средах и в твердой фазе матрицы из дицетата целлюлозы после сорбции из данных сред. Установлено, что ТФЛ-анализ позволяет увеличить чувствительность определения ПАУ в воде без дополнительной экстракции веществ и концентрирования органическими растворителями, исключение составляет хризен. Полученные спектральные характеристики по-

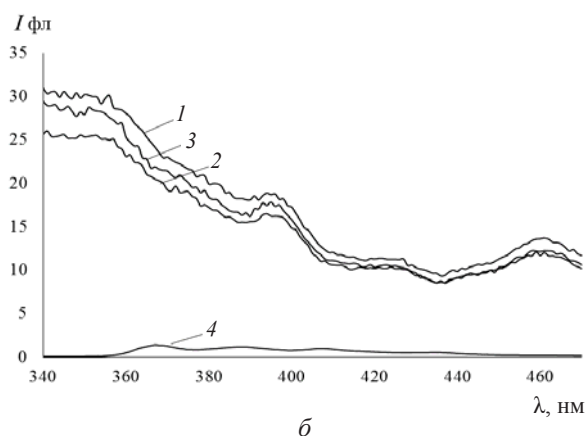
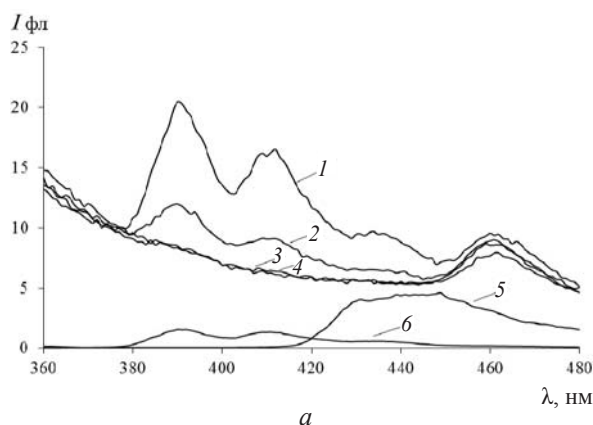


Рис. 3. Спектры флуоресценции: а – бенз(а)антрацена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} г/л (1), 10^{-5} г/л (2), 10^{-6} г/л (3); ДАЦ (4); бенз(а)антрацена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6); б – хризена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} г/л (1), 10^{-5} г/л (2); ДАЦ (3); хризена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} г/л (4), 10^{-5} г/л (5)

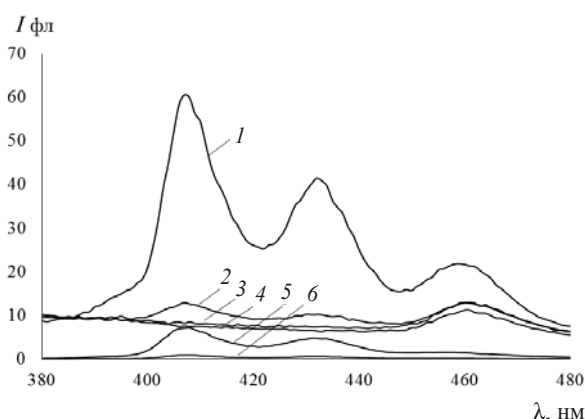


Рис. 4. Спектры флуоресценции бенз(а)пирена, сорбированного на матрицу ДАЦ из растворов с концентрацией 10^{-4} г/л (1), 10^{-5} г/л (2), 10^{-6} г/л (3); ДАЦ (4); бенз(а)пирена в водно-спиртовом растворе с концентрацией 10^{-4} г/л (5), 10^{-5} г/л (6)

звоняют полагать, что с помощью метода ТФЛ можно обнаруживать пары индикаторных изомеров ПАУ, рассчитывать коэффициенты ($An/An+Ph$) и ($Fl/Fl+Py$), а также определять бенз(а)пирен, подлежащий гигиеническому нормированию в РФ. На основании полученных результатов может быть разработан экспресс-метод определения источника поступления ПАУ в объекты окружающей среды.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (№ 4.1299.2014/К).

Список литературы

1. Safo-Adu G., Ofosu F. G., Carboo D., Serfor -Armah Y. Health risk assessment of exposure to particulate polycyclic aromatic hydrocarbons at a Tollbooth on a Major Highway // Amer. J. Sci. Ind. Res. 2014. Vol. 5 (4). P. 110–119.
2. Yunker M. B., Macdonald R. W., Vingarzan R. PAHs in the Fraser River basin : a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition // Org. Geochem. 2002. Vol. 33. P. 489–515.
3. Крылов В. А., Мосягин П. В., Крылов А. В., Бочкарева Л. В., Маткивская Ю. О. Влияние света люминесцентных ламп на стабильность образцов, содержащих полициклические ароматические углеводороды // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2010. № 4. С. 79–85.
4. Zhu J., Dahlstrand C., Smith J. R., Villaume S., Ottosson H. On the Importance of Clar Structures of Polybenzenoid Hydrocarbons as Revealed by the π -Contribution to the Electron Localization Function // Symmetry. 2010. Vol. 2. P. 1653–1682.
5. Хаустов А. П., Редина М. М. «Отходы – в энергию» : оценка экологических последствий с учётом супертоксичных выбросов // Энергобезопасность и энергосбережение. 2015. № 1 (61). С. 18–24.
6. Nasher E., Heng L. Y., Zakaria Z., Salmijah S. Concentrations and Sources of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Seawater around Langkawi Island, Malaysia // J. of Chemistry. 2013. Vol. 2013. P. 1–10.
7. Mętrak M., Chmielewska M., Sudnik-Wójcikowska B., Wilkomirski B., Staszewski T., Suska-Malawska M. Does the Function of Railway Infrastructure Determine Qualitative and Quantitative Composition of Contaminants (PAHs, Heavy Metals) in Soil and Plant Biomass // Water, Air, & Soil Pollution. 2015. Vol. 226, № 8. P. 226–253. DOI: 10.1007/s11270-015-2516-1
8. Клименков В. Г., Борзенко А. Г. Определение полициклических ароматических углеводородов в воде на основе многокомпонентного анализа флуориметрических данных // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2005. Т. 46, № 6. С. 392–394.



9. Monakhova Y. B., Astakhov S. A., Kraskov A. A., Mush-takova S. P. Independent components in spectroscopic analysis of complex mixtures // *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2010. № 103. P. 108–115.
10. Rogacheva S. M., Shipovskaya A. B., Strashko A. V., Gubina T. I., Volkova E. V., Melnikov A. G. Polysaccharide fibers as matrices for solid-surface fluorescence // *Intern. J. of Polymer Science*. 2014. Vol. 2014. Article ID 183413, 9 p. DOI:10.1155/2014/183413.
11. Кунер Р. А. Свойства веществ : справочник по химии. Хабаровск, 2013. 1016 с.
12. Фомин Г. С., Фомин А. Г. Почва. Контроль качества и экологической безопасности по международным стандартам : справочник. М., 2001. 304 с.

Образец для цитирования:

Волкова Е. В., Рогачева С. М., Хуришудян Г. Н., Отраднова М. И., Суска-Малавска М., Шиповская А. Б. Применение метода твердофазной люминесценции для определения индикаторных соотношений полициклических ароматических углеводородов // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 377–382. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-377-382.

УДК 543. 25

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИЕ И ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ СИНТЕТИЧЕСКИЙ ПИЩЕВОЙ КРАСИТЕЛЬ E133 – ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИД – H₂O

Р. К. Чернова, О. В. Варыгина, К. В. Стрелкова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: varigini@mail.ru

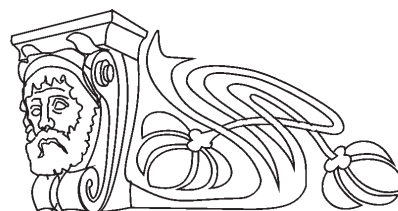
Исследованы условия образования и солюбилизации ионного ассоциата синтетического пищевого красителя синий блестящий (E133) с ионами цетилпиридиний хлорида (ЦПХ). Определен состав ассоциата, растворимость в воде и мицеллах ЦПХ. Показана значимость таких взаимодействий в фотометрическом, потенциометрическом и других методах определения синтетических пищевых красителей.

Ключевые слова: пищевой краситель E133, цетилпиридиний хлорид, ассоциат, солюбилизация, растворимость.

Electrostatic and Hydrophobic Interactions in the System: Synthetic Food Dye E133 – Cetylpyridinium Chloride – H₂O

R. K. Chernova, O. V. Varygina, K. V. Strelkova

Investigated the conditions of formation and solubilization ion associate synthetic food dye «brilliant blue» (E133) ions with cetylpyridinium chloride (TSPKH). The composition of the associate, the solubility in



water and micelles TSPKH. The importance of such interactions in the photometric, potentiometric and other methods of determination of synthetic food dyes.

Key words: food dye E133, cetylpyridinium chloride, associate, solubilization, solubility.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-382-388

Синтетические пищевые красители (СПК) широко используются в технологиях производства разнообразных продуктов питания (напитков, кондитерских, мясных изделий и др.) для придания им необходимых потребительских свойств [1]. Основой для этого являются: высокая термостабильность СПК, кислотоустойчивость, низкая стоимость и широкий диапазон цветов. В таблице приведены наиболее часто применяемые СПК [2, 3].

Синтетические красители, применяемые в РФ и других странах

Наименование красителя	Е-код	Страна
Тартразин	E102	РФ, ЕС, США
Синий патентованный V	E131	РФ, ЕС
Синий блестящий FCF	E133	РФ, ЕС, США
Желтый хинолиновый	E104	РФ, ЕС
Красный очаровательный AC	E129	РФ, ЕС, США
Зеленый прочный FCF	E143	РФ, США
Коричневый НТ	E155	РФ, ЕС



Однако СПК не безвредны: даже в низких концентрациях они способны вызывать приступы астмы, аллергические реакции, гиперактивность у детей, появление раковых заболеваний в органах желудочно-кишечного тракта [4]. В связи с этим содержание СПК в продуктах питания нормируется и подлежит контролю [5].

Для определения СПК в продуктах питания применяют спектрофотометрические, хроматографические, электрохимические и др. методы анализа [6].

Аналитические определения часто проводят в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом в фотометрических методах добавки ПАВ способствуют гомогенизации дисперсных систем, в то время как для ионметрии эти же вещества применяются для получения труднорастворимых соединений с аналитом.

Одним из наиболее распространенных СПК, исследуемых в настоящей работе, является синий блестящий (E133) – триарилметановый краситель: α -[4-(N-Этил-3-сульфобензиламино)фенил]- α -[4-(N-этил-3-сульфобензилимино)циклогекса-2,5-диенилиден]толуол-2-сульфонат натрия (рис. 1). Он часто используется в технологии приготовления алкогольных и безалкогольных напитков. Особенности взаимодействия красителя E133 с ПАВ практически не исследовались.

Одним из наиболее распространенных СПК, исследуемых в настоящей работе, является синий блестящий (E133) – триарилметановый краситель: α -[4-(N-Этил-3-сульфобензиламино)фенил]- α -[4-(N-этил-3-сульфобензилимино)циклогекса-2,5-диенилиден]толуол-2-сульфонат натрия (рис. 1). Он часто используется в технологии приготовления алкогольных и безалкогольных напитков. Особенности взаимодействия красителя E133 с ПАВ практически не исследовались.

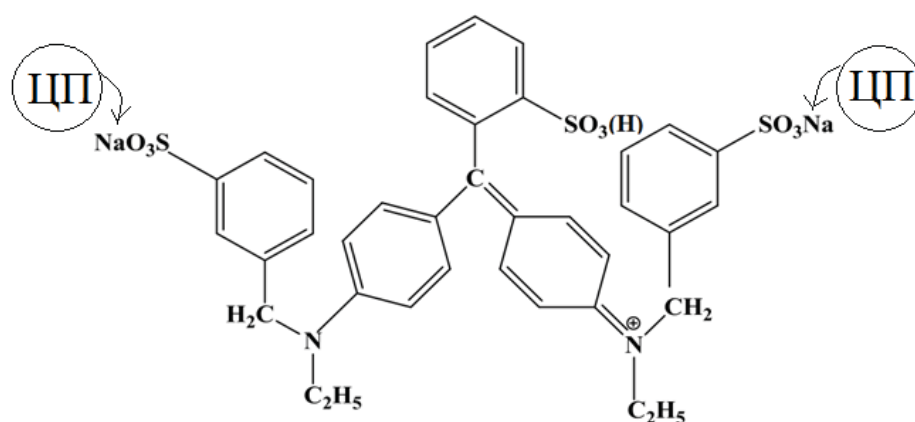
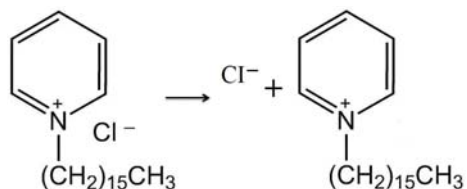


Рис. 1. Графическая формула красителя E133 и места присоединения катионов ЦП по диссоциированным сульфогруппам в образующемся ассоциате

В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение условий образования и свойств ассоциата красителя E133 и катионного ПАВ – цетилпиридиний хлорида как потенциального ионофора для создания сенсора на краситель E133.

Известно, что ЦПХ в водных растворах при концентрации меньше ККМ находится в диссоциированном состоянии, образуя гидрофобные катионы согласно схеме:



Краситель E133 в водных средах диссоциирован по сульфогруппам и образует трехзарядный анион.

Известно также, что катионы ЦП в области малых концентраций ($KKM_{\text{цп}} < 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$) образуют

с сульфированными органическими реагентами разных классов (хромазулолом С, пирокатехиновым фиолетовым, реагентами ксантенового, флуоронового рядов и т.п.) ионные ассоциаты по сульфо- и оксигруппам [7]. В связи с этим можно было полагать, что в области малых концентраций будет возможно образование ассоциата красителя E133 с ЦП по диссоциированным сульфогруппам красителя.

Экспериментальная часть

В работе использовались: краситель синий блестящий, E133 «Merck», Германия (ч.д.а.); цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) Fluka «Bio Chemia», Швейцария (ч.д.а.); дистиллированная вода ГОСТ 6709-77.

Для получения исходных растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ навески красителя E133 ($m = 0,1980 \text{ г}$) и цетилпиридиний хлорида ($m = 0,0900 \text{ г}$) помещали в две мерные колбы, каждая вместимостью $25,00 \text{ см}^3$, доводили до метки дистиллированной водой и тщательно



перемешивали. Рабочие растворы красителя E133 для построения градуировочного графика получали последовательным разбавлением исходного раствора с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ М. Для этого аликвоты $2,5 \text{ см}^3$ красителя разбавляли дистиллированной водой в колбах вместимостью $25,00 \text{ см}^3$. Таким образом, получали серию растворов с концентрацией красителя $1 \cdot 10^{-2}$ М; $1 \cdot 10^{-3}$ М; $1 \cdot 10^{-4}$ М; $1 \cdot 10^{-5}$ М.

Для получения гидрофобного ассоциата красителя E133 с катионом цетилпиридиния в стеклянную пробирку вместимостью 20 см^3 помещали $5,0 \text{ см}^3$ раствора красителя E133 ($1 \cdot 10^{-2}$ М) и $10,0 \text{ см}^3$ раствора ЦПХ ($1 \cdot 10^{-2}$ М), встряхивали и оставляли на несколько минут. Образовывался осадок темно-синего цвета, который отделяли центрифугированием, промывали методом декантации и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Исходный продукт представлял собой мелкодисперсный порошок темно-синего цвета.

Спектрофотометрические измерения растворов красителя проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 с программным обеспечением UVProbe-2.31. Спектральный диапазон 190–

1100 нм, $l = 1$ см. Пределы допустимых значений абсолютной погрешности по шкале $\lambda \pm 0,3$ нм, по коэффициенту пропускания $\pm 1\%$.

Термографическое исследование красителя проводилось на дериватографе Paulik-Paulik-Erdey. Масса исследуемого образца составляла 0,2 г, скорость нагрева 10 град/мин в интервале температур 0–1000°C. Регистрировали кривые: тепловых эффектов реакции ($\Delta T/\Delta t$, ДТА); изменения температуры во времени (Т); изменения массы образца при повышении температуры (ТГ); потери массы ($\Delta m/\Delta t$, ДТГ).

Анализ кривых (рис. 2) показал, что препарат E133 содержит воду ($\approx 7\%$), которая удаляется при 140°C с эндотермическим эффектом. Разложение препарата красителя E133 начинается при 260°C (кривая ТГ). Выше 260°C препарат взрывообразно разлагается с резким экзотермическим эффектом (кривая ДТА). Нагревание выше 600°C приводит к полному разложению образца, что сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Выгорание образца происходит полностью, минерального остатка не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии в нем минеральных примесей.

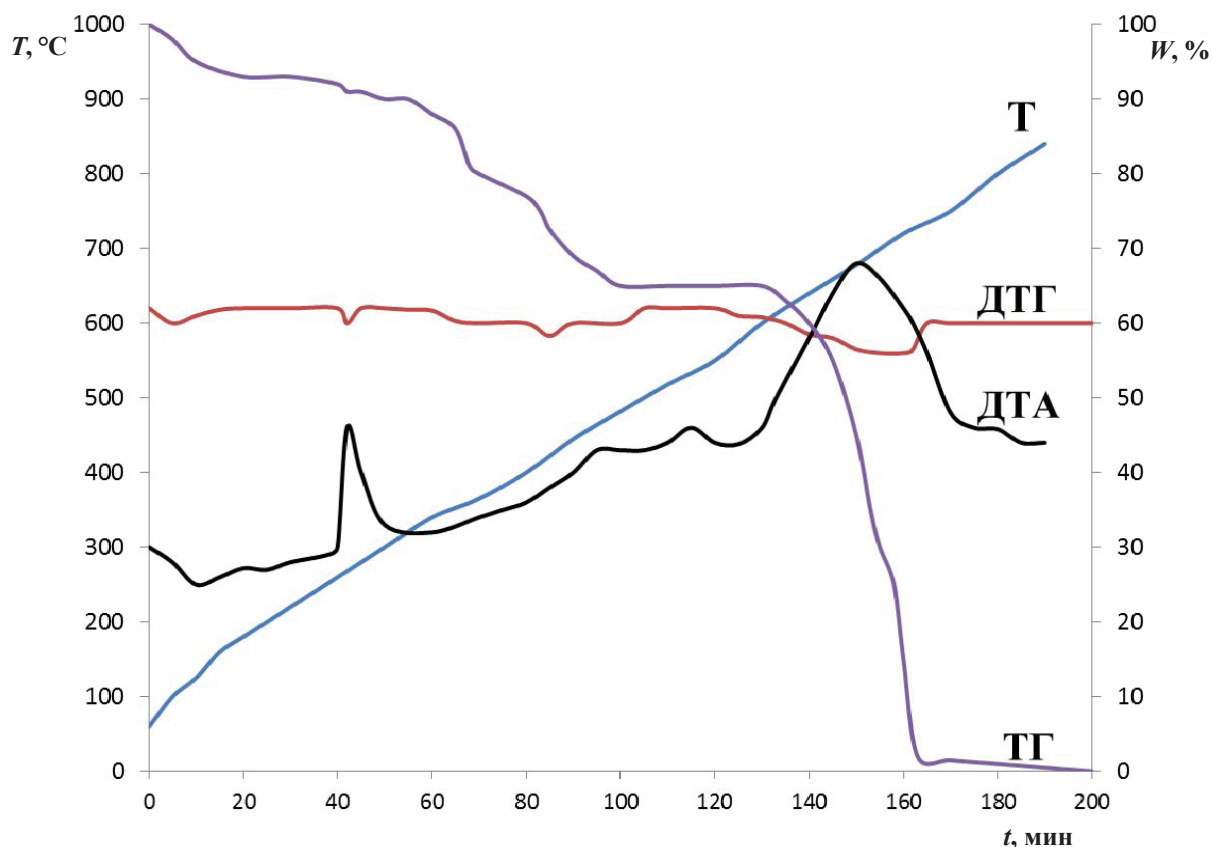


Рис. 2. Термографические кривые образца красителя E133



Результаты и их обсуждение

В водных растворах краситель E133, электронные спектры которого приведены на рис. 3, не изменяет положение максимума поглощения и устойчив во времени в интервале pH 2–12.

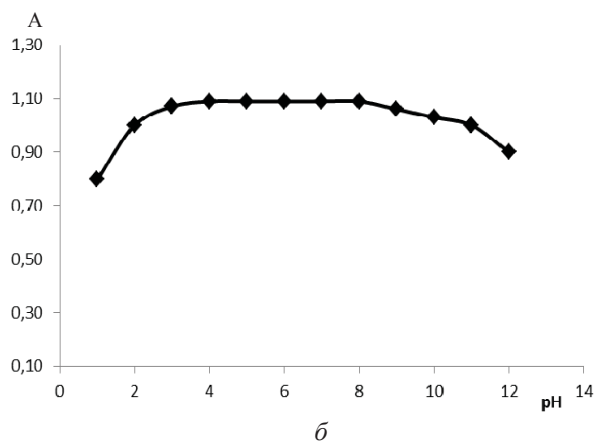
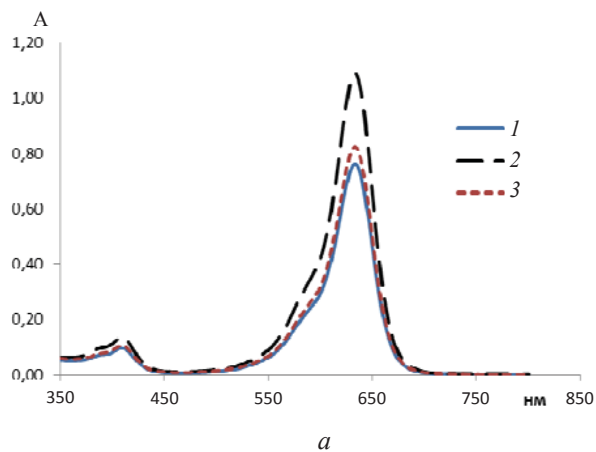


Рис. 3. Электронные спектры поглощения водных растворов красителя E133 при pH 1 (1), pH 6 (2), и pH 12 (3) (а); зависимость А-рН ($\lambda_{\max}=629$ нм, $C_{E133}=5$ мг/л; водные растворы красителя E133) (б)

В кислой (pH 1–3) и в щелочной (pH 9–12) средах отмечались лишь небольшие гипо- и гиперхромные эффекты (рис. 3, а, б).

Стехиометрическое соотношение компонентов в ассоциате определяли методом потенциометрического (рис. 4) и фотометрического (рис. 5) титрования эквимольных растворов ($1 \cdot 10^{-3}$ М) красителя E133 и ЦПХ.

В качестве индикаторного электрода при потенциометрическом титровании использовался ионселективный электрод с поливинилхлоридной мембраной на основе ЦПХ [8] и хлорсеребряный электрод сравнения. Как видно из рис. 4, молярное соотношение компонентов в ассоциате составило E133:ЦПХ = 1:2.

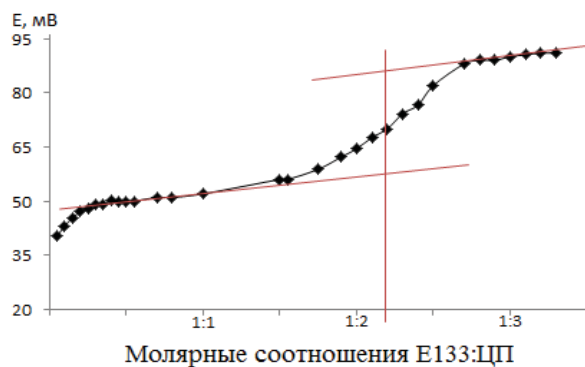


Рис. 4. Кривая потенциометрического титрования 2 мл раствора красителя E133 раствором ЦПХ ($C_{E133}=C_{\text{цпх}}=1 \cdot 10^{-3}$ М)

Фотометрическое титрование проводили при $\lambda_{\max}=640$ нм (см. рис. 5), отфильтровывая образующийся осадок перед фотометрированием растворов.

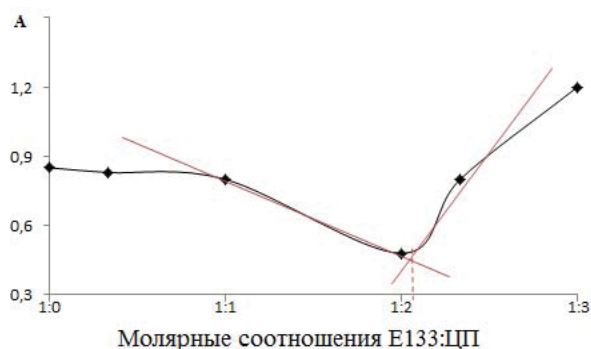


Рис. 5. Кривая фотометрического титрования раствора красителя E133 раствором ЦПХ ($C_{E133}=C_{\text{цпх}}=1 \cdot 10^{-3}$ М)

Из полученных данных следует, что результаты обоих методов согласуются между собой и свидетельствуют об образовании ассоциата с молярным соотношением компонентов E133:ЦП=1:2.

Образование ионного ассоциата с молярным соотношением компонентов E133:ЦП = 1:2, а не 1:3, как можно было предполагать, обусловлено стерическими и электронными факторами, связанными с особенностями строения красителя E133. Наличие положительно заряженного карбениевого катиона (см. рис. 1) оказывает значительное влияние, снижая отрицательный заряд на сульфогруппе в орто-положении и, являясь ориентантом второго рода, направляет подходящий катион ЦП в мета-положение. Также орто-положение сульфогруппы стерически не выгодно для подхода катиона ЦП с объемным углеводородным радикалом. В связи с этим



образование ионного ассоциата осуществимо только по двум сульфогруппам в мета-положении бензольных колец (см. рис. 1).

По кривой потенциометрического титрования с ЦП-селективным электродом было определено также произведение растворимости (ПР, K_s) ассоциата $E133(ЦП)_2$

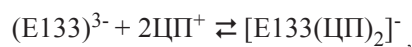
$$K_s = 10^{\frac{E-E_0}{S}} \times \frac{C_{ЦП} \cdot (V_2 - V_{к.т.т.})}{V_1 + V_2},$$

где $E = 40$ мВ (значение потенциала, найденное по кривой титрования после конечной точки титрования); $E_0 = 91$ мВ (начальная величина потенциала при $V_{ЦП} = 0$ мВ); $S = 14,6$ мВ/рС (угловой коэффициент электродной функции); $C_{ЦП} = 1 \cdot 10^{-3}$ М (концентрация раствора титранта); $V_1 = 2,0$ мл (объем раствора, взятого для титрования); $V_2 = 4,6$ мл (объем титранта после к.т.т.); $V_{к.т.т.} = 4,3$ мл (объем титранта в к.т.т.).

Полученное значение K_s ассоциата составило $(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$.

Изучение поведения ассоциата при увеличении концентрации ЦП до ККМ и выше ($\geq 1 \cdot 10^{-3}$ М), когда в растворе начинают образовываться сферические мицеллы (рис. 6) показывает, что влияние избытка ЦП по сравнению со стехиометри-

ческим двойко. С одной стороны, наблюдается смещение ионного равновесия, обусловленного электростатическим фактором, вправо в соответствии с законом действующих масс:



с другой – изменяется растворимость ассоциата вследствие сольбилизирующей способности мицелл ЦП.

Мицеллы ионных ПАВ в области, близкой к ККМ, – устойчивые агрегаты (средний радиус 24–30 Å и более, $n > 20-100$). Причина устойчивости таких агрегатов состоит в том, что уменьшение энтропии вследствие частичного упорядочения системы при организации молекул в мицеллы и электростатическое отталкивание ионов компенсируются образованием дополнительного числа водородных связей между молекулами воды при уменьшении контактов гидрофобных молекул с полярным растворителем. Высказано много соображений о том, что ядро мицеллы обладает свойством углеводородной фазы, однако в последнее время появились доказательства в пользу того, что внутри мицелл содержится значительное количество воды.

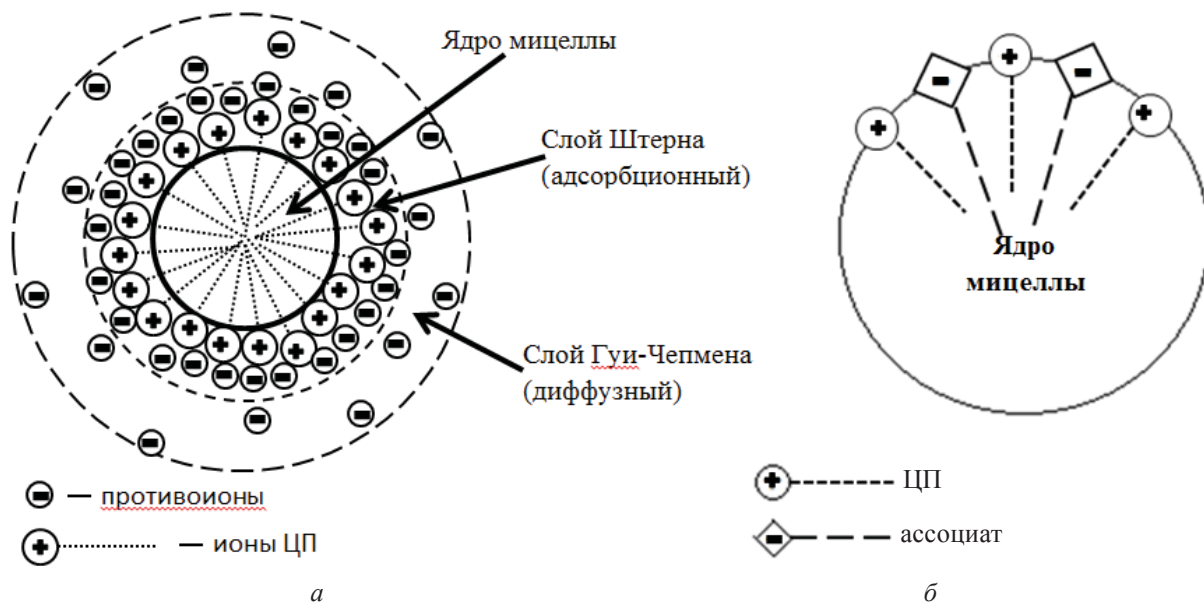


Рис. 6. Строение сферической мицеллы (а); мицелла ЦП с сольбилизатором $[E133(ЦП)_2]^-$ (б)

Величина эффективного значения диэлектрической проницаемости поверхностного слоя мицеллы колеблется в диапазоне 10–40. Мицеллы – динамические системы, со временем жизни отдельных молекул $10^{-8}-10^{-5}$ с в зависимости от длины углеводородного радикала. На поверх-

ности мицелл ДДС, например, однозарядные противоионы «живут» 10^{-8} с, двузарядные – 10^{-6} с ($I = 0$). Увеличение ионной силы раствора укорачивает время их жизни.

Для молекул сольбилизатора время жизни в мицеллах колеблется от $10^{-9}-10^{-5}$ с. Отмечается,



что трансляционные движения противоионов на поверхности ионных мицелл примерно на порядок, а солюбилизата – в 4–5 раза медленнее, чем в водном растворе.

Известно, что мицеллярные среды ионных ПАВ, вследствие солюбилизующего действия, увеличивают растворимость труднорастворимых в воде реагентов и их аналитических форм [9]. Так, например, растворимость 2,4-динитрофенилгидразона, образованного п-диметламинокоречным альдегидом при переходе от водной к мицеллярной среде ЦПХ увеличивается в 60 раз [10]. В случае исследуемого ассоциата E133(ЦП)₂ в этих же условиях растворимость возрастает в 16 раз.

Увеличение растворимости ассоциатов при концентрации КПАВ, превышающей стехиометрическую в 1,5–2 раза, обычно объясняют образованием смешанных мицелл. Считается, что такие мицеллы имеют переменный состав по отношению к солюбилизату и катионам ПАВ и не могут рассматриваться как собственные мицеллы ПАВ, а их появление нельзя идентифицировать с величиной ККМ катионных ПАВ [11]. Растворение нейтральных ионных ассоциатов в этом случае связывают с тем, что присоединение к ним за счет гидрофобного взаимодействия дополнительных катионов ПАВ придает нейтральным частицам ассоциата заряд и таким образом способствует их диспергированию. Чем длиннее углеводородный радикал КПАВ, тем сильнее гидрофобное взаимодействие и тем меньший избыток КПАВ требуется для диспергирования ассоциата.

Так, например, процесс диспергирования при растворении ассоциата бромпирогаллового красного с ЦП в растворах ПАВ в области ККМ отчетливо показан методом спектра мутности [12]. Анализ зависимостей $n(C_{\text{цп}})$ и $\tau(C_{\text{цп}})$ показывает, что значения волнового экспонента (n) и мутности (τ) резко меняются при изменении концентрации ЦП независимо от кислотности среды. В области концентраций ЦП $(4-6) \cdot 10^{-3}$ М кривые $n(C_{\text{цп}})$ имеют минимум, при котором $n < 3,5$, что указывает на появление коллоидных частиц [13]. Такая зависимость, а также максимальная мутность раствора наблюдаются при рН 1 при стехиометрическом соотношении БПК:ЦП = 1:1, что соответствует образованию ионного ассоциата по сульфогруппе. При увеличении концентрации ПАВ наблюдается снова область истинных растворов.

Однако в рассматриваемом случае ионный ассоциат E133(ЦП)₂ *a priori* несет отрицательный

заряд и, следовательно, по отношению к положительно заряженной поверхности мицеллы ЦП будут попадать в слой Штерна как противоион (см. рис. 6). Учитывая, что мицеллы – динамические образования, а также разные заряды ЦП и ассоциата, возможно образование смешанных мицелл ЦП⁺ и E133(ЦП)₂, что приводит к диспергированию и растворению ассоциата в мицеллярных растворах ЦП в области близкой к ККМ цетилпиридиний хлорида.

В пользу этого свидетельствуют также отсутствие изменения в спектрах поглощения ассоциата, поскольку не изменяется характер микроокружения частиц.

Ассоциат E133(ЦП)₂ содержит гидрофильный и гидрофобный фрагменты. При образовании смешанных мицелл ионы ассоциата могут располагаться между ионами ЦП, ориентируясь параллельно им и обращаясь полярными группами к воде. Энергия связи полярной группы с водой и противоионами ЦП препятствует полному погружению ассоциата в ядро мицеллы за счет гидрофобных углеводородных радикалов ассоциата. В результате ассоциат образует смешанные мицеллы с ЦП при солюбилизации.

Таким образом, роль избыточных ионов ЦП в области ККМ сводится к увеличению растворимости ионного ассоциата E133(ЦП)₂ за счет его диспергирования при образовании смешанных мицелл с ЦП.

Выводы

Методами потенциометрии и спектрофотометрии установлено образование ионных ассоциатов синтетического пищевого красителя E133 с ионами ЦП и молярным соотношением компонентов 1:2 в области концентраций ЦП, меньших ККМ.

Рассчитана величина ПР ассоциата ($\text{ПР} = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$). Показано, что растворимость ассоциата при концентрации ЦП выше ККМ возрастает в 16 раз.

Высказаны соображения об образовании смешанных мицелл при солюбилизации ассоциата E133(ЦП)₂ сферическими мицеллами ЦП, что приводит к растворению и диспергированию ассоциата при концентрациях ЦП > ККМ.

Оценена роль электростатических и гидрофобных взаимодействий ионов красителя E133³⁻ и ЦП⁺ в водных и мицеллярных растворах, показана возможность прогнозирования условий применения ЦП для оптимизации фотометрического и ионометрического определения пищевого красителя E133.



Список литературы

1. *Macdougall D. B.* Color in Food. Cambridge : Elsevier Science, 2002. 392 p.
2. *Смирнов Е. В.* Пищевые красители. Справочник. СПб. : Профессия, 2009. 352 с.
3. *Сарафанова Л. А.* Пищевые добавки : энциклопедия. 2-е изд., испр. и доп. СПб. : ГИОРД, 2004. 808 с.
4. *Титова Н. Д.* Пищевые добавки как алиментарные аллергены // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2008. № 2. С. 41–46.
5. Гигиенические требования по применению пищевых добавок. СанПиН 2.3.2.1293-03. М. : Минздрав России, 2003. 230 с.
6. *Шестопалова Н. Б.* Системы НПАВ – H₂O – ЭЛЕКТРОЛИТЫ в мицеллярной экстракции и фотометрическом определении синтетических пищевых красителей : дис. ... канд. хим. наук. Саратов, 2014. 152 с.
7. *Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н.* Поверхностно-активные вещества. М. : Наука, 1991. 251 с.
8. *Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И.* Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 179 с.
9. *Альбота Л. А.* Влияние поверхностно-активных веществ на 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол // ЖАХ. 1985. Т. 40. С. 978–984.
10. *Чернова Р. К., Козлова М. Л., Доронин С. Ю., Бурмистрова А. А.* Растворимость некоторых органических реагентов и их аналитических форм в мицеллярных растворах ПАВ. Значение для анализа // Сборник науч. трудов. Вып. 8. Саратов : Изд-во СВИБХБ, 2007. С. 75–79.
11. *Ривс Р. Л., Харкавей Ш. А.* Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. М. : Мир, 1980. 654 с.
12. *Амелин В. Г., Чернова Р. К.* Фотометрическое определение тантала в присутствии ниобия // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38, № 8. С. 1446–1450.
13. *Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И.* Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1977. 176 с.

Образец для цитирования:

Чернова Р. К., Варыгина О. В., Стрелкова К. В. Электростатические и гидрофобные взаимодействия в системе: синтетический пищевой краситель Е133 – цетилпиридиний хлорид – H₂O // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 382–388. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-382-388.

УДК 631.53.027.2+552.513.4

ВЛИЯНИЕ ГЛАУКОНИТА НА ВСХОЖЕСТЬ И РАЗВИТИЕ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ЗЕРНОВЫХ КУЛЬТУР

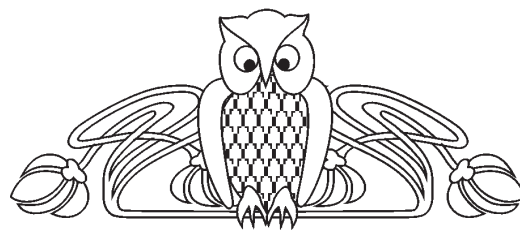
**Г. Н. Наумова¹, Н. Н. Гусакова², Р. К. Чернова¹,
Е. И. Селифонова¹, С. Б. Вениг¹, В. Г. Сержантов¹**

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: naumova.galinka.93@mail

²Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова

Определён макро- и микроэлементный состав глауконитовой руды Белоозерского месторождения Саратовской области. Показано, что она содержит набор макро- и микроэлементов, необходимых для минерального питания растений. Рассмотрена возможность применения исследуемого глауконита как средства для предпосевной обработки семян зерновых культур на примере семян пшеницы и ржи. Изучена эффективность обработки семян «Марусенька» и яровой мягкой пшеницы «Фаворит» водными вытяжками глауконита различных концентраций (0,01; 0,1 и 1%).

Ключевые слова: глауконит, Саратовская область, микро- и макроэлементы, рожь, пшеница, всхожесть.



Glaukonit's Influence on Viability and Development Seeds of Some Grain Crops

**G. N. Naumova, N. N. Gusakova, R. K. Chernova,
E. I. Selifonova, S. B. Venig, V. G. Serzhantov**

It is defined macro- and microelement composition of glaukonite ore of the Beloozersky field of the Saratov region. It is established that it contains a set macro- and the minerals necessary for a mineral delivery of plants. The possibility of application of the studied glaukonite as tools for processing of seeds of grain seeding before crops, on the example of seeds of wheat and rye is considered. Effectiveness of processing



of seeds of Marusenka rye and spring-sown Favourite weak field is studied by aqueous extracts of a glaukonite of various concentration (0,01; 0,1 and 1%).

Key words: glaukonit, Saratov region, micro- and macroelements, rye, wheat, viability.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-388-392

Введение

Для получения высоких урожаев сельскохозяйственных культур важно обеспечить растения необходимым количеством питательных веществ. Способ предпосевной обработки семян микроэлементами относится к числу перспективных технологических мероприятий, обеспечивающих повышение урожайности и качества продукции растениеводства. Микроэлементы входят в состав ферментов, витаминов и гормонов, принимают участие в регуляции биохимических процессов, происходящих в растительном организме, они способны вызывать соответствующие физиологические эффекты при внесении их в очень малых дозах, что имеет большое экологическое значение [1].

Важный составляющий элемент продуктивности, в наибольшей степени определяющий уровень урожайности зерновых культур, – это полевая всхожесть. Ещё Н. Н. Кулешов (1963) отмечал, что снижение полевой всхожести на 1% приводит к снижению урожайности озимой пшеницы на 1–1,5%. Полевая всхожесть семян определяет дружность появления всходов. Посев семенами с изначально низкой лабораторной всхожестью ведёт к снижению полевой всхожести, увеличению продолжительности периода появления всходов, что в дальнейшем приводит к снижению качества семян в урожае [2].

Саратовская губерния располагает ресурсами многих видов полезных ископаемых, которые могут найти своё применение в сельском хозяйстве. В настоящее время известно 98 месторождений и 68 проявлений агрономически полезных руд: фосфоритов, карбонатных и кремнистых пород, калийно-магниевых солей, серы, а также глауконитов [3]. Белоозерское месторождение является одним из крупнейших в Саратовской области. Запасы по категориям А+В+С1 составляют 5,5 млн т при содержании глауконита более 30% [4]. Глауконит – глинистый минерал из группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов непостоянного состава, выражающегося усреднённой формулой $(K, H_2O)(Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2[Si_3AlO_{10}(OH)_2 \times nH_2O$ [5]. Он содержит в себе все необходимые для питания растений вещества в

легкоусвояемой форме (подвижные формы калия, магния, фосфора, железа, микроэлементы).

В связи с этим цель настоящей работы состояла в изучении эффективности обработки семян зерновых культур (рожь «Марусенька» и яровая мягкая пшеница «Фаворит») водными вытяжками (0,01; 0,1 и 1%) из глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области.

Материалы и методики исследований

В настоящей работе использовали глауконит-руды Белоозерского месторождения. Данное месторождение глауконитовых песков находится в Саратовской области в 1,5 км восточнее с. Белое Озеро Лысогорского района.

В качестве исследуемых зерновых культур выступали семена ржи сорт «Марусенька» и яровой мягкой пшеницы сорт «Фаворит». Отбор проб семян проводили по ГОСТ 12036.

Методика приготовления глауконитовых вытяжек. Для приготовления 0,01; 0,1 и 1% глауконитовых вытяжек навески глауконитовой руды массой 0,02; 0,2 и 2 г помещали в мерные колбы вместимостью 200 мл, заливали дистиллированной водой до метки и тщательно перемешивали. Таким образом, получали 0,01; 0,1 и 1% растворы глауконита-руды. Приготовленные растворы оставляли на сутки. После суточного стояния переливали содержимое колб в чистые пластмассовые бутылки (250 мл). Полученные растворы использовали для обработки семян.

Методика обработки семян вытяжками из глауконита. Для проведения эксперимента отсчитывали 8 проб по 50 семян ржи в каждой (итого 400 семян). В шести конических колбах помещали по 50 семян ржи в каждую и заливали глауконитовыми вытяжками ($V=50$ мл). Таким образом, имели по две параллельные пробы с разной концентрацией глауконита (0,01%, 0,1% и 1%) для обработки семян. Колбы устанавливали на автоматическую мешалку и оставляли на сутки. Контролем служили семена, замоченные в дистиллированной воде.

Методика проращивания семян. Проращивание семян проводили с использованием фильтровальной бумаги. Для этого на двух слоях увлажнённой бумаги размером 20×60 см раскладывали (с помощью пинцета) каждую пробу обработанных семян зародышами вниз по линии, проведённой на расстоянии 2 см от верхнего края листа. Сверху семена накрывали полоской увлажнённой бумаги такого же размера. Затем полосы неплотно сворачивали в рулон и помещали в



вертикальном положении в чашки Петри с дистиллированной водой, которые устанавливали в термостат. Проращивание семян проводили в обогреваемом термостате при температуре 25°C в течение 10 суток. В ходе эксперимента определяли следующие показатели: количество непроросших семян, количество корней, длину максимального корня и длину наибольшего проростка.

Результаты и их обсуждение

Изучение макро- и микроэлементного состава глауконита Белоозерского месторождения. Определение химического состава и морфологии глауконита вышеуказанного место-

рождения проводили с помощью системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (СЭМ), а также на рентгенофлуориметре Innov X-5000 с кремниевым дрейф-детектором [6]. Результаты макро- и микроэлементного состава глауконита Белоозерского месторождения представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, исследуемый глауконит характеризуется целым набором макро- и микроэлементов, необходимых для минерального питания растений: подвижные формы калия, магния, фосфора, железа, а также ряд важнейших микроэлементов (медь, марганец, бор, никель, кобальт, хром, ванадий и др.).

Таблица 1

Средний макро- и микроэлементный состав глауконита, (m, %)

Макроэлемент	C	O	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Fe
m, %	14,21	48,27	1,05	3,54	20,98	1,10	2,15	1,86	8,59
Микроэлемент	Cr	Mn	Ni	Co	Cu	Zn	V	Ti	Sr
m, %	1,3·10 ⁻²	5,6·10 ⁻³	3,4·10 ⁻³	4,3·10 ⁻³	2,1·10 ⁻³	4,6·10 ⁻³	1,4·10 ⁻³	1,3·10 ⁻²	9,8·10 ⁻³

Изучение влияния обработки семян вытяжками из глауконита различных концентраций (0,01; 0,1 и 1%) на их развитие. На

третий день проращивания определяли число непроросших семян пшеницы и ржи (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

Количество непроросших семян (из 50 семян) пшеницы «Фаворит» и ржи «Марусенька»

№ опыта	Образец семян	Вариант обработки	Кол-во непроросших семян, шт.	
1	Пшеница	№ 1 – 0,01% вытяжка глауконитовой руды	2	
2			1	
1		№ 2 – 0, 1% вытяжка глауконитовой руды	3	
2			2	
1		№ 3 – 1% вытяжка глауконитовой руды	1	
2			3	
1		К – контроль	4	
2			4	
1		Рожь	№ 1 – 0,01% вытяжка глауконитовой руды	6
2				9
1	№ 2 – 0, 1% вытяжка глауконитовой руды		16	
2			10	
1	№ 3 – 1% вытяжка глауконитовой руды		17	
2			15	
1	К – контроль		11	
2			15	

Из приведённых результатов следует, что самая высокая всхожесть семян наблюдалась при их обработке 0,01% водной вытяжкой из глауконитовой руды. При такой обработке всхожесть составила 86% для семян ржи и 97% для семян

пшеницы, что соответственно на 12 и 5% больше по сравнению с контролем.

Кроме того, изучали влияние обработки семян ржи «Марусенька» и пшеницы «Фаворит» водными вытяжками из глауконита на

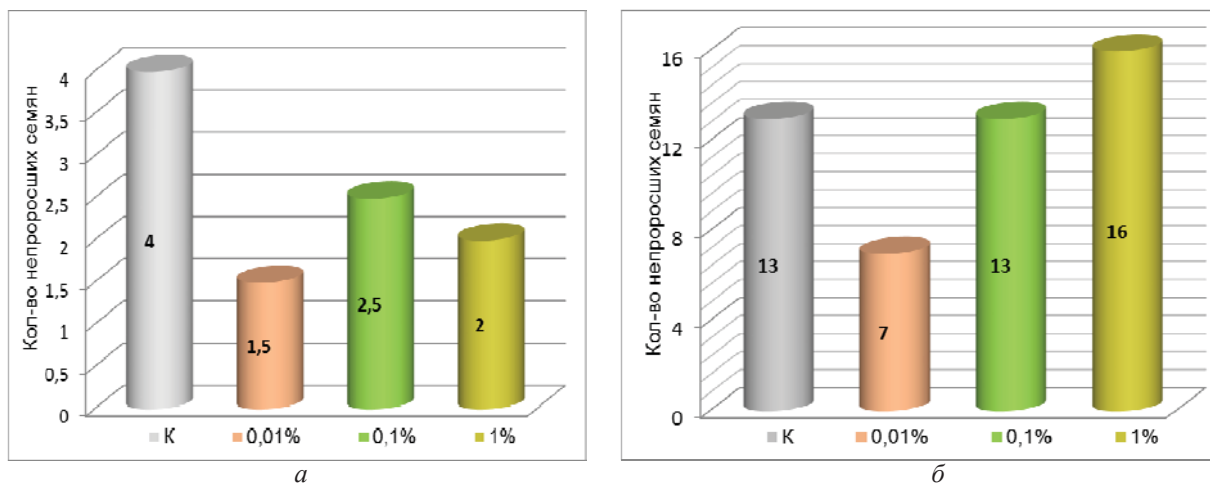


Рис. 1. Количество непроросших семян (из 50 семян) пшеницы (а) и ржи (б) после обработки дистиллированной водой (К) и водными вытяжками из глауконита различных концентраций (1; 0,1; 0,01%)

длину проростков и длину корней в течение 10 дней проращивания. По результатам измерений максимальной длины проростков и длины

наибольшего корня в ходе проращивания строили графики зависимости длины проростков (корней) от времени проращивания (рис. 2).

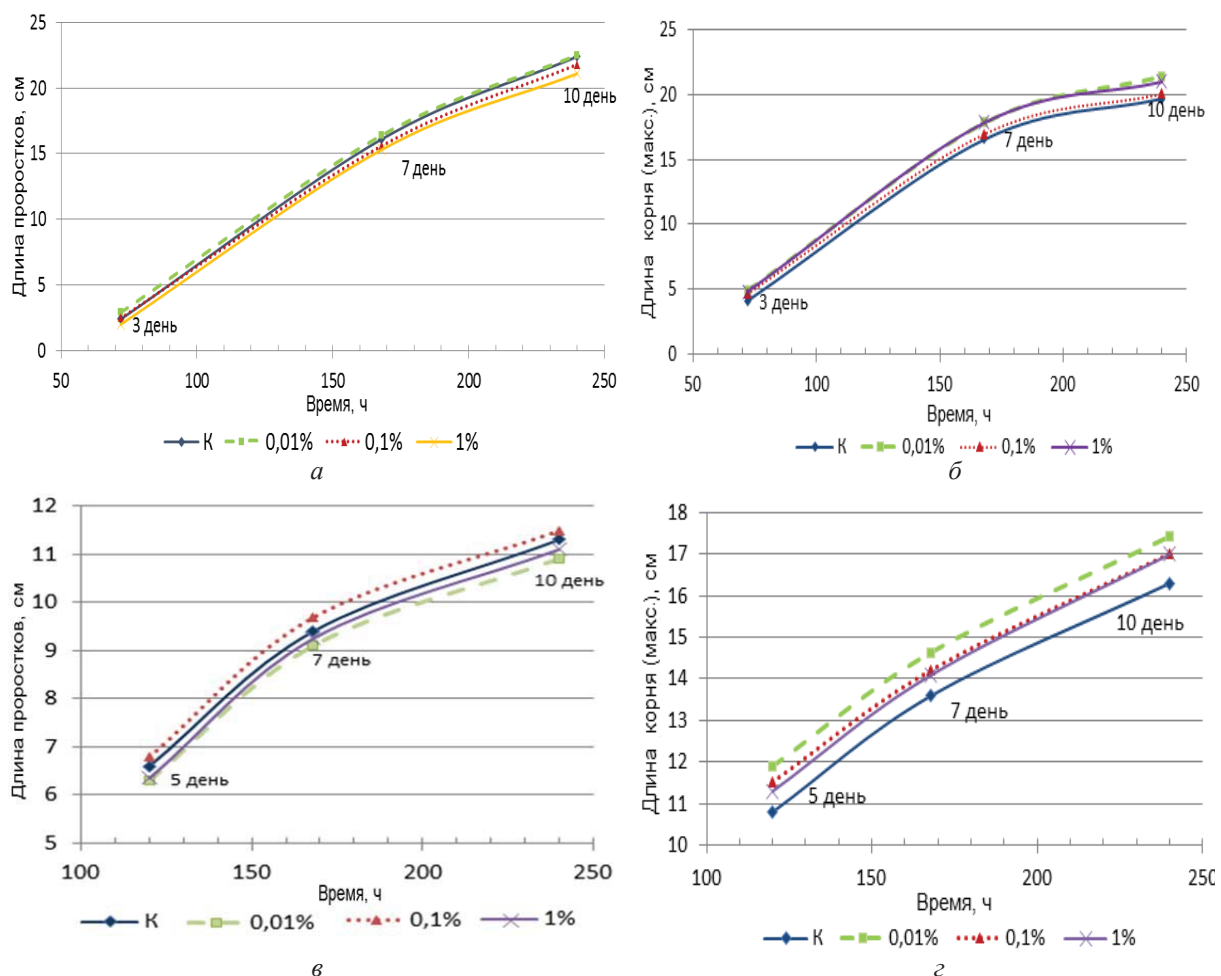


Рис. 2. Графики зависимости от времени максимальной длины корня и длины проростка семян пшеницы (а, б) и ржи (в, г), обработанных: К – дистиллированной водой, 0,01; 0,1 и 1% водными вытяжками из глауконитовой руды



На основании полученных результатов также оценивали изменение длины проростков и корней по сравнению с контролем, принятым за 0% (рис. 3). Отрицательные значения на приведенных диаграммах соответствуют меньшим значениям измеряемой длины проростков семян, обработанных глауконитовыми вытяжками, по сравнению со значениями длин

проростков семян после обработки дистиллированной водой (контроль).

Из приведённых данных следует, что во всех вариантах обработки семян водными вытяжками из глауконита происходило увеличение (по сравнению с контролем) длины корней в интервале от 2 до 10%. На длину проростков и число корешков у семян данная обработка не повлияла.

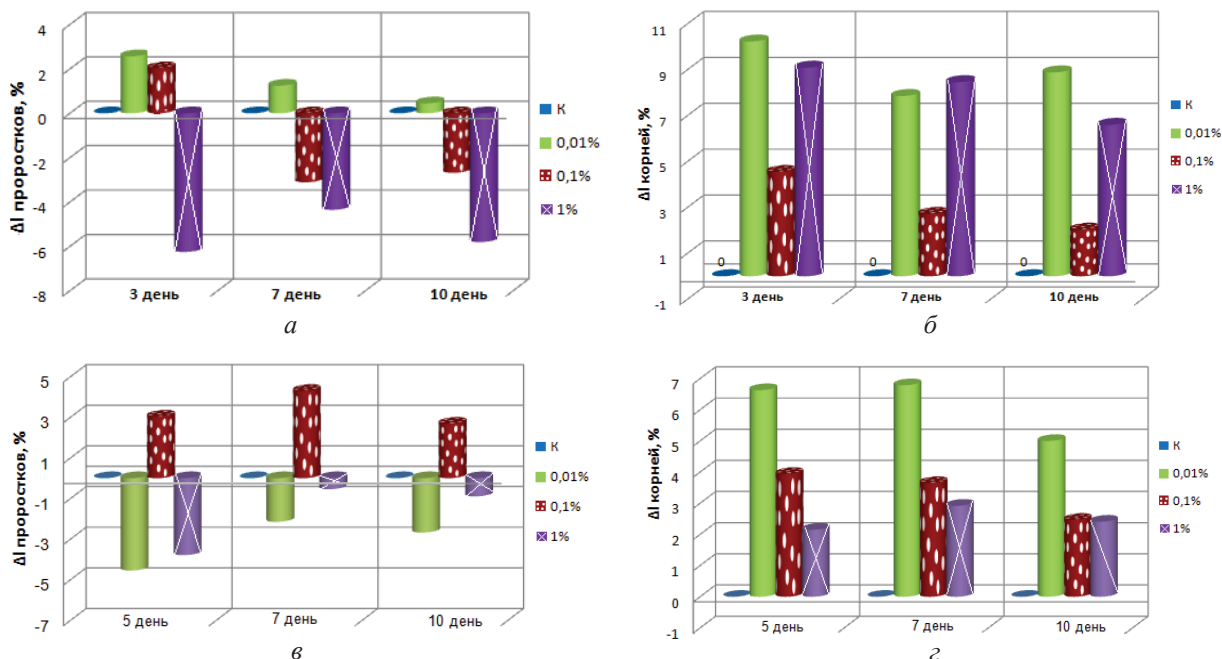


Рис. 3. Диаграммы сравнения длины проростков и длины корней с контролем, принятым за 0%, семян пшеницы (а, б) и ржи (в, г), обработанных: К – дист. водой; 0,01; 0,1 и 1% водными вытяжками из глауконитовой руды

Выводы

Таким образом, проведённые исследования показали, что обработка семян пшеницы «Фаворит» и ржи «Марусенька» 0,01% вытяжкой глауконитовой руды увеличивает всхожесть семян ржи на 12% и семян пшеницы на 5 % по сравнению с контролем от общего числа семян – 50. При обработке семян водными вытяжками различной концентрации наблюдалось увеличение длины корней от 2 до 10%. Обработка не влияла на длину проростков и число корней у проросших семян.

Список литературы

1. Степанов Л. П., Стародубцев В. Н., Степанова Е. И. Экологическая эффективность использования предпосевной обработки семян водными вытяжками из горных пород и вермикомпостов // Вестн. Орлов. гос. аграр. ун-та. 2010. Т. 26, № 5. С. 49–53.

2. Кулешов Н. Н. Агрономическое семеноведение. М. : Сельхозиздат, 1963. 304 с.

3. Гришин П. К., Кравченко В. В., Кравченко И. П. Агрономические руды и нетрадиционное минеральное сырьё : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений, обучающихся по направлению «Агрохимия и агропочвоведение». Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2010. 140 с.

4. Левченко М. Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. Вып. 2. С. 24–30.

5. Дистанов У. Г. Природные сорбенты СССР. М. : Недра, 1990. 145 с.

6. Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Чернова Р. К., Доронин С. Ю., Селифонова Е. И., Захаревич А. М., Солдатенко Е. М. Глауконит Саратовской области, свойства, композиты на его основе, области применения // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39, № 8. С. 17–26.

Образец для цитирования:

Наумова Г. Н., Гусакова Н. Н., Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Вениг С. Б., Сержантов В. Г. Влияние глауконита на всхожесть и развитие семян некоторых зерновых культур // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 388–392. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-388-392.



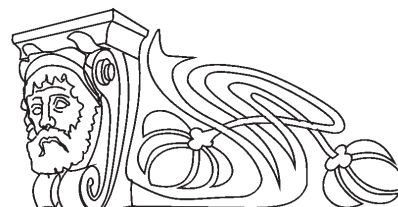
УДК (539.193/.194+541.6):(547.681+547.835.1+547.815.4)

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МОЛЕКУЛЫ ПИРЕНА, КАТИОНА ТРИПАФЛАВИНА И АНИОНОВ ЭОЗИНА КАК ПРЕДПОСЫЛКА ИНТЕРПРЕТАЦИИ ИХ ТВЁРДОФАЗНОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А. Н. Панкратов¹, И. М. Учаева², С. М. Рогачёва², Е. В. Волкова²

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: PankratovAN@info.sgu.ru

²Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.
E-mail: uchaevainna@mail.ru



На уровне теории B3LYP/6-311++G(d,p) с привлечением NBO-анализа рассчитана пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона трипафлавина, моноаниона и дианиона эозина. Полученные результаты послужат основой для интерпретации особенностей твёрдофазной флуоресценции названных частиц.

Ключевые слова: пирен, трипафлавин, эозин, пространственная и электронная структура, DFT, B3LYP, NBO-анализ, флуоресценция.

Spatial and Electronic Structure of the Pyrene Molecule, Tripaflavin Cation and Eosin Anions As a Prerequisite for Interpreting Their Solid-phase Fluorescence

A. N. Pankratov, I. M. Uchaeva,
S. M. Rogacheva, E. V. Volkova

At the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory, involving the NBO analysis, the spatial and electronic structure of the pyrene molecule, tripaflavin cation, eosin monoanion and dianion has been computed. The results obtained will offer a framework for interpreting the peculiarities of the above species solid-phase fluorescence.

Key words: pyrene, tripaflavin, eosin, spatial and electronic structure, DFT, B3LYP, NBO analysis, fluorescence.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-393-398

Флуориметрический метод перспективен для определения полициклических ароматических углеводородов, красителей и других веществ в объектах окружающей среды, в том числе с предварительным концентрированием и усилением сигнала на твёрдых подложках (бумага, хитозан, плёнки И. Ленгмюра – К. Б. Блоджетт и др.). Предпосылками флуоресценции являются особенности строения молекул (планарность, конформационная жёсткость, характер распределения электронной плотности и т.п.).

Цель настоящей работы – квантовохимическое рассмотрение пространственной и электронной структуры молекулы пирена, катиона трипафлавина (3,6-диамино-10-метилакридиний,

акрифлавин, флавакридин) и анионов эозина (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеин).

Методика теоретического исследования

Исследование осуществлено методом теории функционала плотности (*Density Functional Theory*, DFT) [1–4] в варианте B3LYP [5–7] с базисным набором 6-311++G(d,p) [8, 9] с привлечением анализа натуральных связевых орбиталей (*Natural Bond Orbital Analysis*, NBO-анализ) [10–14]. Квантовохимические расчёты осуществляли с использованием критерия сходимости «tight» [7, 15] по программам пакета Gaussian 03W [16]. NBO-анализ проводили по программе NBO 3.1 [14].

Результаты и их обсуждение

Под моноанионом эозина понимается частица, образующаяся при депротонировании карбоксильной группы COOH электронной нейтральной молекулы. В дианионе дополнительно элиминирован протон гидроксильной группы OH.

Согласно данным наших квантовохимических расчётов точечные группы симметрии молекулы пирена, катиона трипафлавина, моноаниона и дианиона эозина – D_{2h} , C_1 , C_1 и C_1 соответственно.

Высокосимметричная молекула пирена планарна. Катион трипафлавина почти плоский (не считая атомов водорода метильной группы), с небольшими искажениями планарности центрального цикла. Одна из связей C–H метильной группы составляет со средней плоскостью центрального кольца угол, практически равный 90° . Близки к планарности также моноанион и дианион эозина, с почти перпендикулярным разворотом фрагмента $C_6H_4COO^-$ относительно трициклической системы. Карбоксилатная группа COO^- располагается в плоскости фениленового кольца C_6H_4 .



Важно отметить тригональный характер всех трёх атомов азота в катионе триафлавина. Для атома азота гетероцикла валентные углы составляют: $C(Ar)NC(Ar)$ 122.2° , $C(Ar)NC(CH_3)$ 118.9° , в сумме 360.0° . Валентные углы атомов азота обеих первичных аминогрупп – следующие: $C(Ar)NH$ 121.7° (угол, ближайший к атому азота гетерокольца) и 121.1° , HNH 117.2° ; сумма углов 360.0° .

В противоположность катиону триафлавина, в модельной молекуле анилина (аминобензол, фениламин) $C_6H_5NH_2$ атом азота имеет пирамидальную конфигурацию. По данным нашего расчёта, точечная группа симметрии молекулы C_s , валентные углы CNH и HNH равны соответственно 115.6° и 112.1° ; сумма валентных углов при атоме азота 343.3° , что значительно меньше 360° . Пирамидальность

азота согласуется с данными микроволновой спектроскопии [17–19]; согласно [17] валентный угол HNH имеет величину 113.1° .

Зарядовое распределение в молекуле пирена (рис. 1) достаточно сглаженное, молекула имеет нулевой дипольный момент. Указанные обстоятельства делают принципиально возможной адсорбцию на поверхности неполярных (не содержащих локализованный заряд) адсорбентов [20] с участием всей планарной системы пирена, а также равномерную сольбилилизацию вещества в мицеллах неионных ПАВ. Положительный натуральный заряд на периферийных атомах водорода допускает «перпендикулярную» адсорбцию пирена на полярных (содержащих отрицательный локализованный заряд) адсорбентах [20] и сольбилилизацию соединения в мицеллах анионных ПАВ.

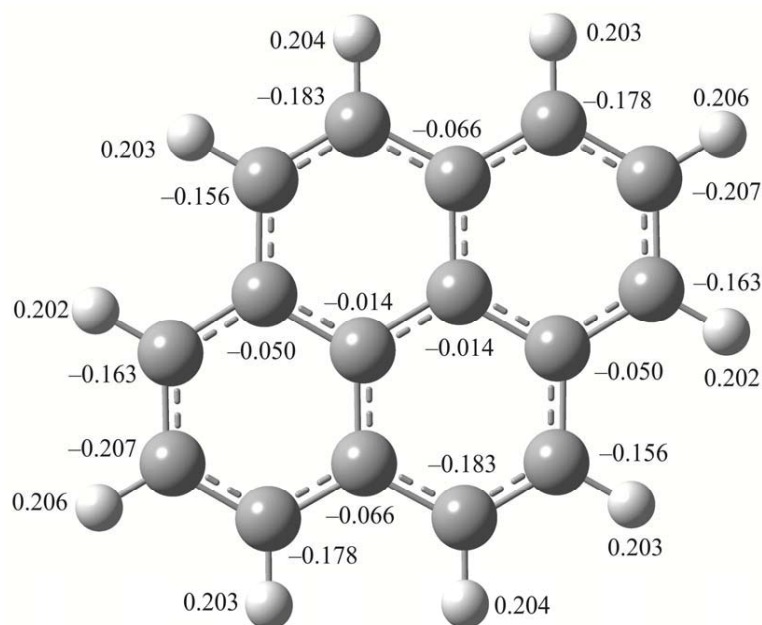


Рис. 1. Натуральный заряд на атомах молекулы пирена

Как геометрия (выравнивание пространственных параметров крайних колец и атомов азота первичных аминогрупп, тригональность атомов азота), так и электронное распределение в катионе триафлавина (рис. 2) свидетельствуют об эффективной делокализации электронной плотности, приводящей к химической эквивалентности обоих крайних ароматических колец и обеих первичных аминогрупп. Последнее подтверждается значениями NPA -заряда (в частности, на атомах азота обеих первичных аминогрупп -0.727 , на всех четырёх водородных атомах NH_2 -групп от 0.400 до 0.403) и натурального

порядка связей (индекс К. Б. Уайберга) (табл. 1).

Наблюдается определённая тенденция к росту дwoесвязанности связи $C(Ar)-N(NH_2)$ при переходе от анилина к триафлавину (см. табл. 1), что несомненно затрудняет внутримолекулярное вращение NH_2 -групп. Одновременно нарушается равномерность распределения электронной плотности в крайних кольцах, характерная для ароматической системы анилина, что служит предпосылкой батохромного смещения длинноволновой полосы $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода в электронном абсорбционном спектре и сказывается таким образом на спектрах флуоресценции.

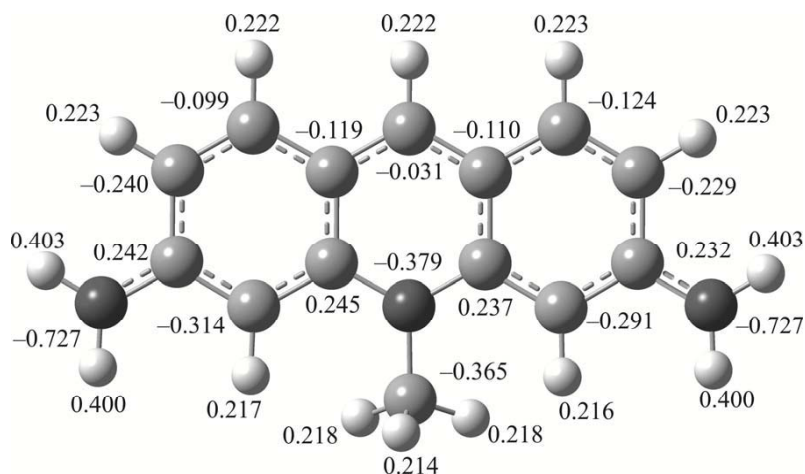
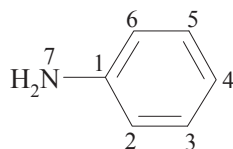


Рис. 2. Натуральный заряд на атомах катиона триафлавина

Натуральный порядок некоторых связей в катионе триафлавина и молекуле анилина

Таблица 1



Система	Натуральный порядок связи						
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	1-6	1-7
Катион триафлавина	1.341	1.387	1.179	1.211	1.612	1.208	1.249
Молекула анилина	1.353	1.455	1.425	1.425	1.455	1.353	1.118

Примечание. В катионе триафлавина связь 1-2 ближе к атому азота гетероцикла, чем связь 1-6. С атомом азота гетерокольца связан углеродный атом 3.

Наличие высокосопрежённной π -системы с выравненными по электронной плотности концевыми фрагментами линейного аннелированного катиона триафлавина и конформационная жёсткость (жёсткая трициклическая система, заторможенное вращение и торсионные колебания первичных аминогрупп) обуславливают благоприятные характеристики флуоресценции.

Положительный заряд катиона триафлавина делокализован, кватернизированный атом азота гетерокольца характеризуется даже отрицательным натуральным зарядом (-0.379). Выравнивание положительного заряда молекулярной системы делает возможной адсорбцию всего квазипланарного катиона на поверхности твёрдой подложки, в особенности в случае полярного (содержащего отрицательный локализованный заряд) адсорбента [20], и равномерную сольбилизацию катиона мицеллами анионного ПАВ.

В фрагменте $O-H \cdots Br$ моноаниона эозина межатомное расстояние $Br \cdots H$ составляет 2.439 Å. Это меньше величины 2.72 Å, граничной

между ван-дер-ваальсовым и специфическим взаимодействием $Br \cdots H$ [21]. Следовательно, имеет место внутримолекулярная водородная связь $O-H \cdots Br$ с замыканием пятичленного квазицикла. Формирование последнего – фактор, способствующий флуоресценции ввиду заторможенности внутримолекулярного вращения и торсионных колебаний группы $O-H$, а также вследствие возрастания по названной причине степени вовлечённости орбитали несвязывающей электронной пары атома кислорода во взаимодействие с π -электронами планарной трициклической системы.

Обращает на себя внимание перераспределение электронной плотности в системе эозина при переходе от моноаниона (рис. 3) к дианиону (рис. 4). Выравниваются электронное распределение в обоих крайних кольцах, натуральный заряд на экзоциклических атомах кислорода, брома и несущих их углеродных центрах. Оба названные O -атома и крайние кольца в целом становятся химически эквивалентными. Это иллюстрируется не только натуральным зарядом



на атомах (например, 0.375 на углеродных атомах и -0.662 на атомах кислорода обеих связей $C \cdots O$, 0.006 на обоих атомах брома, ближайших

к фрагменту $C_6H_4COO^-$, и 0.043 на двух других атомах Br), но также индексом К. Б. Уайберга в NAO-базисе (табл. 2).

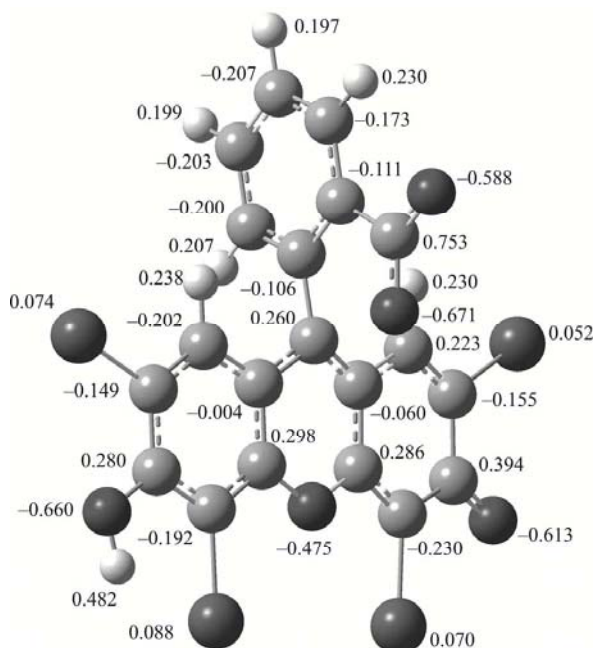


Рис. 3. Натуральный заряд на атомах моноаниона эозина

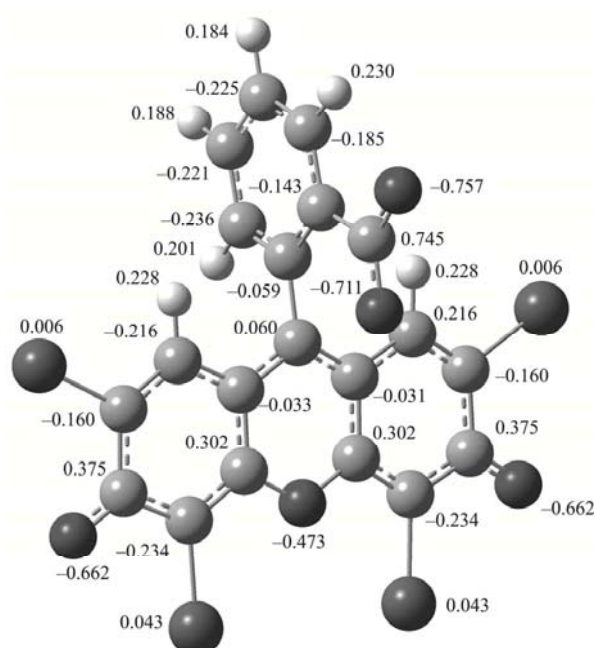
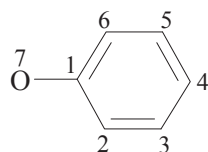


Рис. 4. Натуральный заряд на атомах дианиона эозина

Таблица 2

Натуральный порядок некоторых связей в дианионе эозина, феноле и фенолят-анионе



Система	Натуральный порядок связи						
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	1-6	1-7
Дианион эозина	1.149	1.467	1.187	1.203	1.603	1.102	1.547
Фенол	1.381	1.434	1.439	1.421	1.456	1.363	1.016
Фенолят-анион	1.207	1.517	1.378	1.378	1.517	1.207	1.433

Примечание. В молекуле фенола связь 1-2 ближе к гидроксильному атому водорода, чем связь 1-6. В дианионе эозина связь 1-2 ближе к атому кислорода гетероцикла, чем связь 1-6; с атомом кислорода гетерокольца связан углеродный атом 3.

В дианионе эозина по сравнению с модельной системой фенолят-аниона $C_6H_5O^-$ (точечная группа симметрии C_{2v}) несколько повышается дwoесвязанность экзоциклических связей $C \cdots O$ (см. табл. 2). Заметим, что в соответствующем моноанионе, в котором распределение электронной плотности в двух крайних кольцах, на экзоциклических центрах и связях не выравнено, индекс К. Б. Уайберга связи C-OH имеет значение 1.054, а натуральный порядок карбонильной связи – 1.602. В модельной молекуле

1,4-бензохинона (точечная группа симметрии D_{2h}) указанная величина, по данным нашего B3LYP/6-311++G(d,p)-расчёта, составляет 1.751. В дианионе эозина степень дwoесвязанности связи $C \cdots O$ оказывается промежуточной между моноанионом эозина и фенолят-анионом.

В этой связи интересно (см. табл. 2), что даже в фенолят-анионе электронная делокализация увеличивается по сравнению с фенолом (гидроксибензол, карболовая кислота) C_6H_5OH (точечная группа симметрии C_s), что приводит



к батохромному и гиперхромному эффектам в электронных спектрах поглощения. При переходе от гексановой и этанольной сред к водному раствору щёлочи происходит также изменение формы абсорбционной полосы вследствие размытия её колебательной структуры [22–24].

В дианионе по сравнению с моноанионом заметно снижается положительный натуральный заряд на узловом атоме углерода, несущем заместитель $C_6H_4COO^-$, с отрицательного на небольшой положительный изменяется заряд на атоме углерода фрагмента $C_6H_4COO^-$, связанном с узловым углеродом.

Отрицательный заряд моноаниона и (в наибольшей степени) дианиона эозина делокализован, картина качественно аналогична таковой для катиона триафлавина, с точностью до знака суммарного заряда молекулярной системы. Делокализация благоприятствует адсорбции всего квазиплоского аниона на поверхности подложки, в особенности в случае полярного (содержащего отрицательный локализованный заряд) адсорбента [20], и равномерной сольubilизации анионов мицеллами катионного ПАВ.

Возрастание степени делокализации электронной плотности при диссоциации фенольной гидроксильной группы ОН моноаниона эозина способствует флуоресценции как вследствие удаления способной к внутримолекулярному (хотя и заторможенному благодаря в том числе внутримолекулярной водородной связи) вращению и торсионным колебаниям связи О-Н, так и в основном ввиду увеличения делокализации электронной плотности в трициклической системе.

Названное изменение электронной делокализации в ряду моноанион – дианион эозина объясняет некоторые эффекты флуоресценции при повышении рН среды.

Заключение

Выясненное в настоящей работе пространственное и электронное строение молекулы пирена, катиона триафлавина, моноаниона и дианиона эозина в определённой степени объясняет адсорбцию, сольubilизацию и флуоресценцию названных химических частиц. Делокализация электронной плотности во всех изученных молекулярных системах и образование внутримолекулярной водородной связи в моноанионе эозина влияют на характеристики флуоресценции. Полученные результаты могут служить предпосылкой интерпретации будущих данных исследования твёрдофазной флуоресценции пирена, триафлавина, эозина и аналогичных им

соединений – полициклических ароматических углеводородов и их производных, многоядерных гетероароматических соединений, красителей трифенилметанового, ксантенового рядов и др.

Авторы благодарят заведующего лабораторией квантовой химии отдела строения и реакционной способности органических соединений Научно-исследовательского института физической и органической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Южный федеральный университет» (ЮФУ) (г. Ростов-на-Дону), доктора химических наук, профессора Руслана Михайловича Миняева и руководителя высокопроизводительного кластера химического факультета ЮФУ, доктора химических наук, профессора Андрея Георгиевича Старикова за любезно предоставленный доступ к вычислительным ресурсам, технического редактора журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия» Игоря Анатольевича Каргина за помощь с иллюстрациями.

Результаты исследований получены при выполнении государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1299.2014/К).

Список литературы

1. Шлютер М., Шэм Л. Теория функционала плотности // Физика за рубежом : сб. науч.-популярных ст. Теория поля. Жидкие кристаллы. Физика твёрдого тела. Астро- и геофизика. Новости физики / А. Сингер, Дж. Литстер, Р. Биржено, П. Першан, Э. Сеймалски, У. Бринкмен, П. Клейдис, Р. Пиндак, Д. Монктон, Дж. Волф, Дж. Филипс, М. Шлютер, Л. Шэм, Г. Ньюкирк, К. Фрейзиэр ; пер. с англ. Л. М. Блинова, Д. В. Гальцова, К. А. Кикоина, А. В. Когана, Е. З. Мейлихова. М. : Мир, 1983. С. 179–203.
2. Koch W., Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Toronto : Willey-VCH, 2001. 293 p.
3. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // Успехи физ. наук. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.
4. Sousa S. F., Fernandes P. A., Ramos M. J. General Performance of Density Functionals // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111, № 42. P. 10439–10452.
5. Becke A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
6. Becke A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 7. P. 5648–5652.
7. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.



8. *Krishnan R., Binkley J. S., Seeger R., Pople J. A.* Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XX. A Basis Set for Correlated Wave Functions // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 1. P. 650–654.
9. *McLean A. D., Chandler G. S.* Contracted Gaussian Basis Sets for Molecular Calculations. I. Second Row Atoms, $Z = 11-18$ // *J. Chem. Phys.* 1980. Vol. 72, № 10. P. 5639–5648.
10. *Reed A. E., Curtiss L. A., Weinhold F.* Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital, Donor-Acceptor Viewpoint // *Chem. Rev.* 1988. Vol. 88, № 6. P. 899–926.
11. *Немухин А. В., Вейнхольд Ф.* Концепция Льюиса в современной квантовой химии // *Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева)*. 1994. Т. 38, № 6. С. 5–11.
12. *Weinhold F., Landis C. R.* Valency and Bonding : A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective. Cambridge : Cambridge Univ. Press, 2005. 760 p.
13. *Mayer I.* Bond Orders and Energy Components : Extracting Chemical Information from Molecular Wave Functions. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016. 229 p.
14. *Glendening E. D., Reed A. E., Carpenter J. E., Weinhold F. A.* NBO Version 3.1, 1995.
15. *Schlegel H. B., McDouall J. J. W.* Do You Have SCF Stability and Convergence Problems? // *Computational Advances in Organic Chemistry* / ed. C. Ögretir, I. G. Csizmadia. The Netherlands : Kluwer Academic, 1991. P. 167–185 (NATO-ASI Series C 330).
16. *Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millan J. M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malich D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Baboul A. G., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzales C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Andreas J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S., Pople J. A.* Gaussian 03, Revision B.03. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
17. *Lister D. G., Tyler J. K., Høg J. H., Wessel Larsen N.* The Microwave Spectrum, Structure and Dipole Moment of Aniline // *J. Mol. Struct.* 1974. Vol. 23, № 2. P. 253–264.
18. *Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И.* Определение геометрического строения свободных молекул. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1978. 224 с.
19. *The Chemistry of Anilines. Part 1* / E. S. Travis, Minh Tho Nguyen, G. M. Vojcik, S. W. Slayden, J. F. Liebman, M. N. Eberlin, D. Vasconcellos Augusti, R. Augusti; Volume Editor : Z. Rappoport. Chichester : John Wiley & Sons Ltd, An Interscience Publication, 2007. 1180 p. (Patai Series: The Chemistry of Functional Groups / Series Editor : Z. Rappoport).
20. *Зенкевич И. Г., Карцова Л. А., Москвин Л. Н., Родинов О. В., Якимов Н. М.* Аналитическая химия : в 3 т. Т. 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа / под ред. Л. Н. Москвина. М. : Изд. центр «Академия», 2008. 304 с.
21. *Зефирюк Ю. В., Зоркий П. М.* Новые применения вандер-ваальсовых радиусов в химии // *Успехи химии*. 1995. Т. 64, № 5. С. 446–461.
22. *Казицына Л. А., Куплетская Н. Б.* Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
23. *Пентин Ю. А., Вилков Л. В.* Физические методы исследования в химии. М. : Мир, 2006. 684 с.
24. *Ярышев Н. Г., Медведев Ю. Н., Токарев М. И., Бурхина А. В., Камкин Н. Н.* Физические методы исследования и их практическое применение в химическом анализе. М. : Прометей, 2015. 198 с.

Образец для цитирования:

Панкратов А. Н., Учаева И. М., Рогачёва С. М., Волкова Е. В. Пространственная и электронная структура молекулы пирена, катиона триафлавина и анионов эозина как предпосылка интерпретации их твёрдофазной флуоресценции // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 393–398. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-393-398.

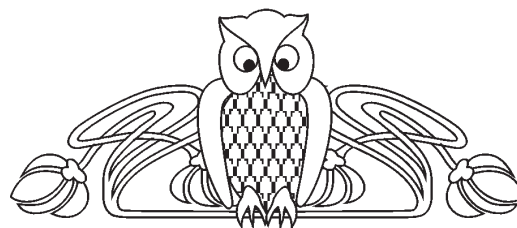


УДК 544.478.13

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ N-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМАХ ZSM-5, CR-BI-ZSM-5

Т. В. Аниськова, А. И. Федотов, Р. И. Кузьмина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: aniskovatv@mail.ru



Проведен сравнительный анализ зависимостей реакции изомеризации и реакций образования изобутана, изопентана в интервале температур от 573 до 673 К на высококремнистой системе ZSM-5 и на этой же системе, модифицированной оксидами висмута и хрома.

Ключевые слова: n-гексан, хром, висмут, ZSM-5, термодинамический анализ.

Thermodynamic Analysis of Transformation Isomerization Reaction of n-Hexane on Zeolite Systems ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5

T. V. Aniskova, A. I. Fedotov, R. I. Kuzmina

A comparative analysis of dependencies isomerization reaction, and the formation reaction of isobutane, isopentane in the temperature range from 573 to 673 K at the high-silicon ZSM-5 system and the same system modified with oxides of bismuth, and chromium.

Key words: n-hexane, chromium, bismuth, ZSM-5, thermodynamic analysis.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-399-403

На поверхности изучаемых многокомпонентных систем в условиях осуществляемого эксперимента протекают многочисленные реакции превращения n-гексана. Преобладание тех или иных реакций определяется различными параметрами осуществления процесса: температурным режимом, скоростью подачи исходного реагента и временем контакта участников реакции с цеолитом.

Основные реакции риформинга углеводородов – гидрирование, дегидрирование, дегидроциклизация, изомеризация, дегидроизомеризация – реакции обратимые, и контроль над преобладанием тех или иных реакций может осуществляться путем изменения условий проведения эксперимента.

Детальный анализ индивидуального и классового состава продуктов превращения n-гексана показал [1–3], что при протекании реакций изомеризации в наибольшей степени образуются углеводороды изостроения, содержащие в молекуле 4, 5, 6 и 7 атомов углерода, а при арома-

тизации n-гексана ароматические углеводороды преимущественно с 6, 7, 8 и 9 атомами углерода.

При этом в образующемся газе более всего содержится метана, нормальных и разветвленных углеводородов от C₂ до C₅ и водорода.

Поскольку промышленный процесс риформинга проводится при постоянном давлении и температуре в реакторах проточного типа, то и в данной работе был выбран аналогичный режим изучения влияния в первую очередь температуры на термодинамическую вероятность протекания различных реакций.

Известно, что если в реагирующей системе исходные вещества имеют значения энергии Гиббса ($\Delta G_{исх}$) больше значения $\Delta G_{кон}$ конечных продуктов, то в реакционной системе будет происходить самопроизвольное превращение исходного вещества в продукты до тех пор, пока не установится равновесие ($\Delta G=0$). Таким образом, для оценки направлений превращения n-гексана и предсказания термодинамической возможности протекания основных реакций риформинга в конкретном направлении целесообразно использовать значение стандартной энергии Гиббса (ΔG°).

Для органических реакций и нефтехимических процессов можно считать, что при $\Delta G^\circ_T \leq -40$ кДж/моль реакция термодинамически возможна, а если $\Delta G^\circ_T \geq -40$ кДж/моль – реакция термодинамически запрещена. Если ΔG°_T находится в промежутке между указанными значениями, необходимо сделать точный расчет по уравнению изотермы химической реакции.

Однако термические превращения n-гексана характеризуются высокими значениями энергии активации (200–300 кДж/моль) и, следовательно, низкими скоростями реакции. Поэтому научный и практический интерес имеет термодинамическая оценка реакций превращения n-гексана в присутствии цеолитов с целью увеличения селективности отдельных реакций риформинга n-гексана.



Проведен сравнительный анализ зависимостей реакции изомеризации и реакции образования изобутана, изопентана в интервале температур от 573 до 673 К на высококремнистой системе и на этой же системе, модифицированной оксидами висмута и хрома.

Анализ результатов термодинамических расчетов позволил сделать вывод, что введение модифицирующих добавок (оксидов хрома и висмута, в количестве 1.0 и 2.0% соответственно) в исследуемую цеолитную систему приводит к значительному изменению качественного и количе-

ственного состава получаемых продуктов реакции.

Тепловой эффект реакций изомеризации при модифицировании высококремнистого цеолита оксидами висмута и хрома в количестве 1,0 и 2,0 масс. % соответственно приводит к снижению теплового эффекта на 13 кДж/моль при 573 К и на 34 – при 673 К (рис. 1). При этом энтропия реакций изомеризации увеличивается на 28 кДж/моль·К при 573 К и на 91 – при 673 К, что в результате приводит к уменьшению энергии Гиббса на 25 кДж/моль при 573 К и на 85 – при 673 К.

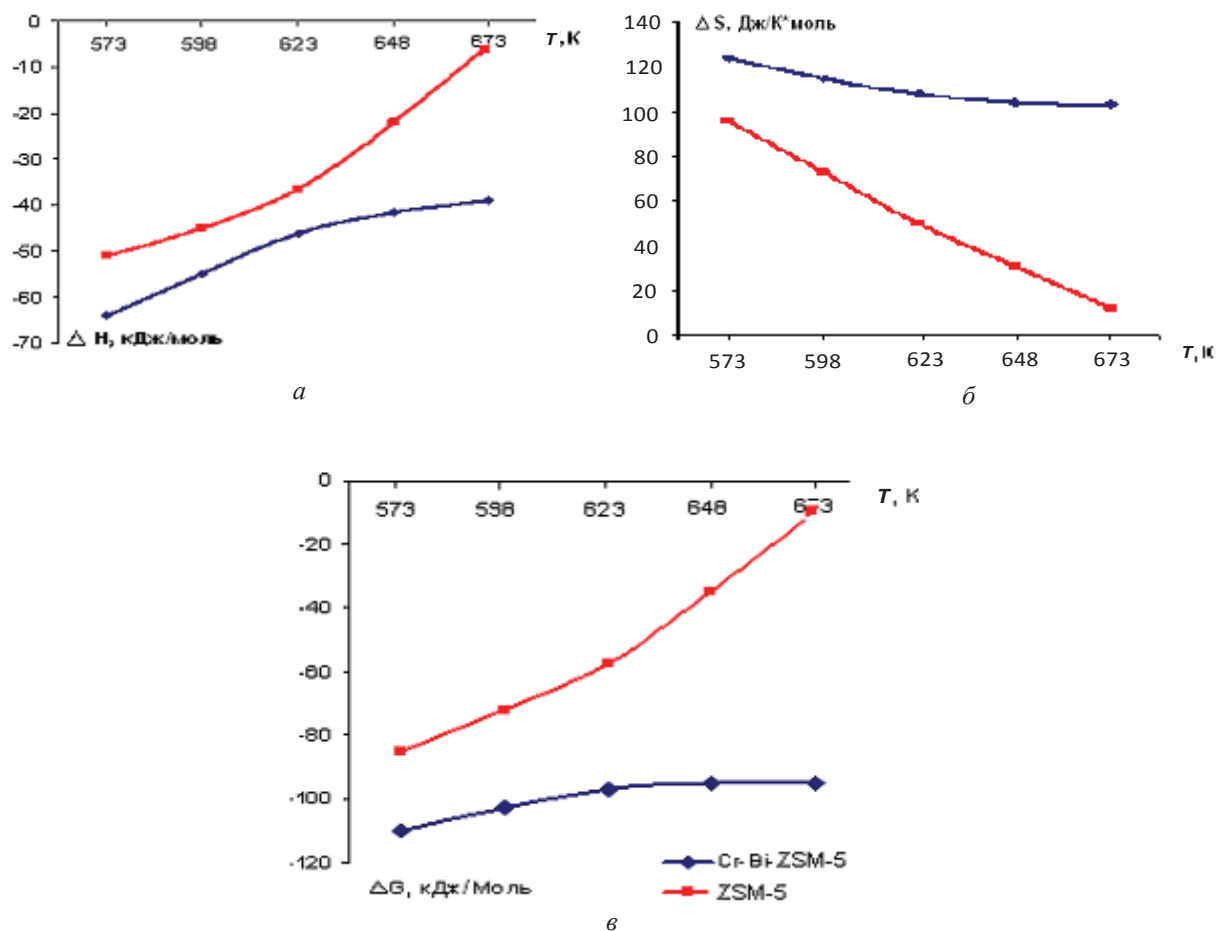


Рис. 1. Влияние температуры на термодинамические характеристики изомеризации н-гексана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а – ΔH ; б – ΔS ; в – ΔG

Анализ термодинамических величин реакции изомеризации н-парафинов с образованием изопентана (рис. 2) показал, что введение модифицирующих добавок приводит к уменьшению ΔH , увеличению ΔS образования изопентана, значительное же снижение значений энергии Гиббса наблюдается только при повышении температуры до 673 К.

Необходимо отметить, что введение модифицирующих добавок оксидов висмута и хро-

ма и увеличение температуры осуществления процесса значительно влияет на образование изобутана. Так, энергия Гиббса реакции образования бутана изостроения при температуре 673 К равна $-0,3$ кДж/моль и -75 кДж/моль для немодифицированной и модифицированной систем соответственно.

С ростом температуры интенсивность образования изобутана на Cr-Bi-системе увеличивается, это хорошо согласуется с полученными

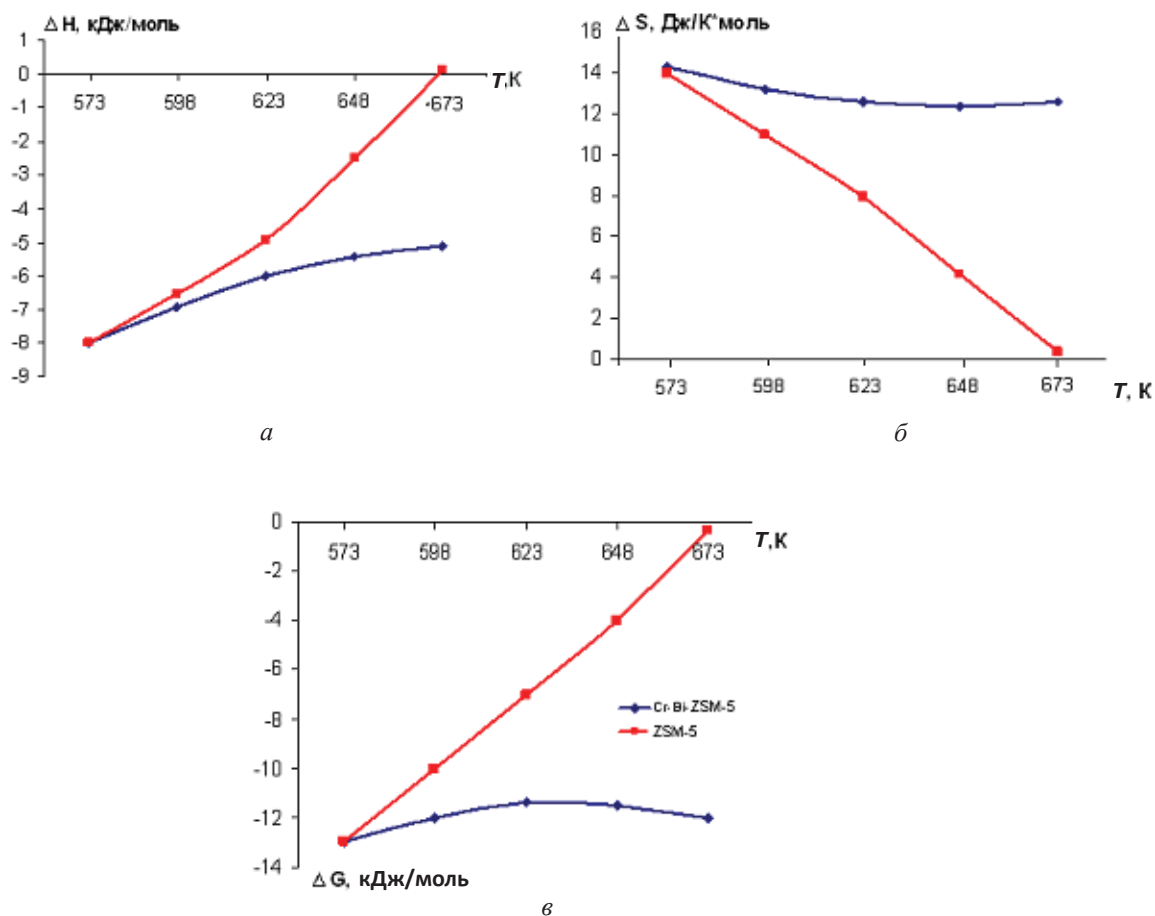


Рис. 2. Влияние температуры на термодинамические величины образования изопентана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а – ΔH ; б – ΔS ; в – ΔG

данными по выходу продуктов, последний растет в рассматриваемом интервале температур с 12,9 до 15,2 масс. % (рис. 3). Данное обстоятельство, вероятно, вызвано появлением новых активных центров в модифицированной системе и перераспределением направлений превращения *n*-гексана в сторону образования изопарафинов.

Таким образом, установлено, что модифицирование ZSM-5 цеолита оксидами висмута и хрома способствует более интенсивному протеканию реакций изомеризации *n*-гексана на данной цеолитной системе, с увеличением температуры вероятность протекания реакций изомеризации уменьшается.

Изменение условий проведения процесса, в частности подача водорода в реактор, приводит к изменению поверхности каталитической системы, а также к перераспределению кислотных и металлических центров.

При сравнении зависимостей термодинамических величин от 573 до 673 К Bi,Cr/ZSM-5-системы, с подачей и без подачи водорода в систему, также рассмотрены реакции изомеризации.

Значения теплового эффекта реакций изомеризации имеют существенную разницу только при температуре 573 К (ΔH при проведении опыта в токе водорода составила -64 кДж/моль, а без подачи водорода -94 кДж/моль), с ростом температуры значения ΔH становятся практически одинаковыми (рис. 4). Аналогичная зависимость наблюдается при рассмотрении энтропии рассматриваемых реакций. В результате при рассмотрении значений энергии Гиббса установлено, что при температуре 573 К протекание данных реакций наиболее вероятно при проведении эксперимента без подачи водорода, с ростом же температуры до 673 К наиболее вероятно протекание реакций изомеризации на рассматриваемой цеолитной системе при осуществлении опыта в токе водорода.

Величина энергии Гиббса реакций изомеризации проходит через максимум при 350°C при осуществлении эксперимента без подачи водорода в систему, это происходит из-за того, что с увеличением температуры наблюдается интенсификация реакций крекинга, но реакции

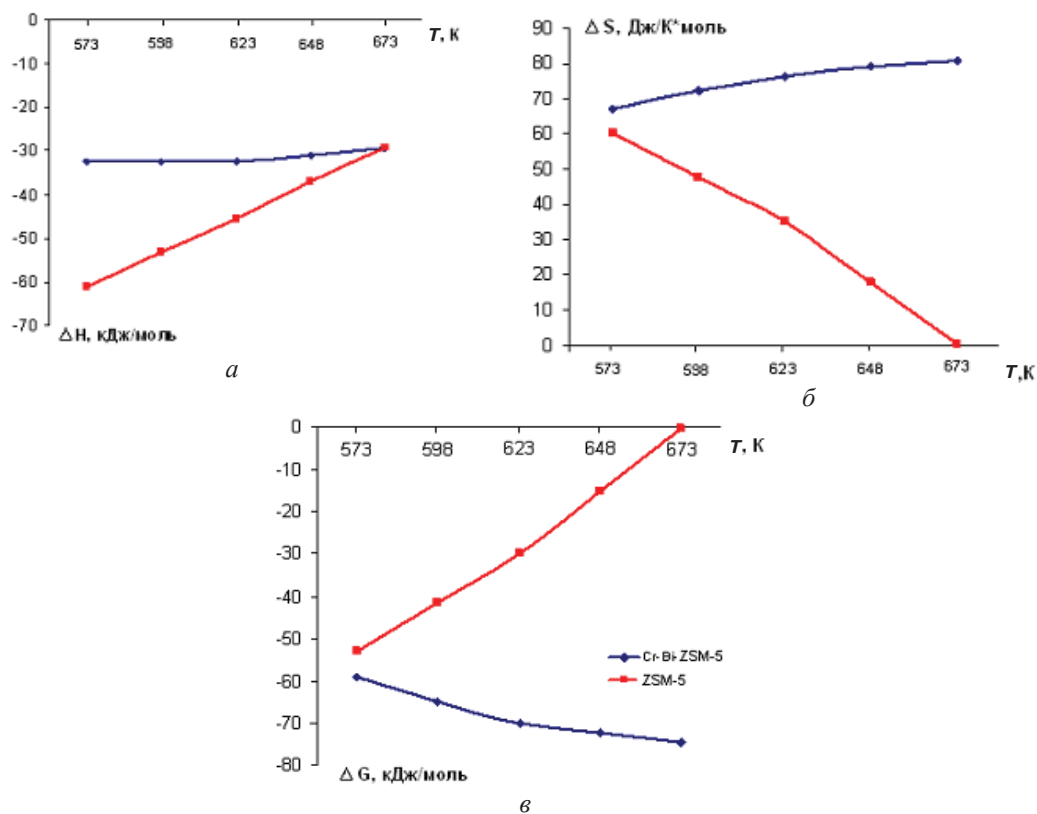


Рис. 3. Влияние температуры на термодинамические величины образования изобутана на ZSM-5 и Bi,Cr/ZSM-5 цеолитах: а – ΔH ; б – ΔS ; в – ΔG

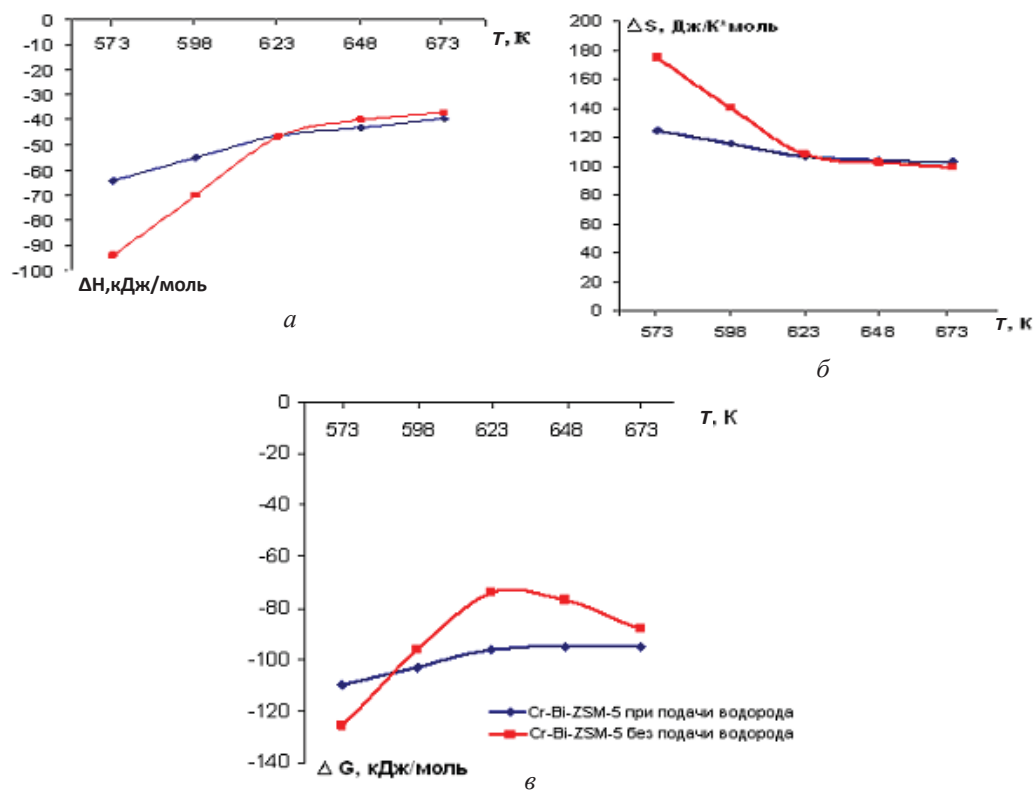


Рис. 4. Влияние температуры на термодинамические характеристики реакции изомеризации н-гексана на Bi,Cr/ZSM-5 цеолите при различных условиях проведения эксперимента: а – ΔH ; б – ΔS ; в – ΔG



крекинга идут с потреблением водорода, и зависимость должна быть противоположной, но если рассматривать одновременно сумму реакций, то очевидна зависимость по образованию продуктов реакций алкилирования. Радикалы, образовавшиеся в процессе без подачи водорода, не расходуются на образование продуктов реакции крекинга, а участвуют в процессе алкилирования, что приводит к образованию толуола и ксилолов. Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование ксилолов. Это свидетельствует о том, что разрыв С-С связи происходит в β -положении, что приводит, в свою очередь, к увеличению вероятности образования метильных радикалов.

Список литературы

1. *Афонин А. А., Аниськова Т. В., Ветрова Т. К., Ливенцев В. Т., Кузьмина Р. И.* Каталитическое превращения н-гексана на модифицированном высококремнистом цеолите // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. № 5. С. 101–104.
2. *Кузьмина Р. И., Афонин А. А., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В.* Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 23–26.
3. *Кузьмина Р. И., Степанов М. Ю., Аниськова Т. В., Михель А. А., Заикин М. А.* Превращения н-гексадекана и н-гексана на цеолитсодержащем висмутхромовом катализаторе // Бутлеровские сообщения. 2012. № 4. С. 74–76.

Образец для цитирования:

Аниськова Т. В., Федотов А. И., Кузьмина Р. И. Термодинамический анализ реакций изомеризации превращения н-гексана на цеолитных системах ZSM-5, Cr-Bi-ZSM-5 // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 399–403. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-399-403.



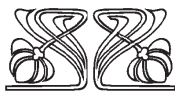
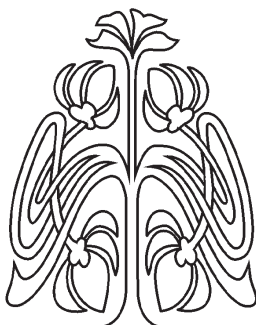
БИОЛОГИЯ

УДК 581.48

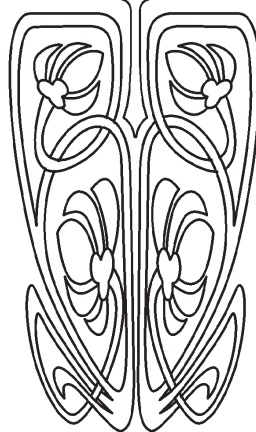
МОРФОМЕТРИЧЕСКИЕ ПРИЗНАКИ СЕМЯН НЕКОТОРЫХ ВИДОВ РОДА *IRIS* L. В САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ

М. Ш. Минжал, В. А. Болдырев

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: boldyrev52@bk.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Представлены результаты морфологического исследования семян пяти видов рода *Iris* L.: *I. aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L., *I. pumila* L., *I. sibirica* L., обитающих в Саратовской области и культивируемых в Ботаническом саду Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. Приводятся фотографии общего вида семян, скульптуры семенной кожуры, рубчика, продольного и поперечного разреза семян, эндосперма, эмбриона, эпидермиса. Представлены морфометрические признаки семян (длина, ширина, масса). Оценены морфологические признаки семян: форма, характер поверхности, форма и размер семенного рубчика, положение и размер зародыша, особенности эндосперма. Цвет семян колеблется от кремового до темно-коричневого, включая медные оттенки; форма довольно разнообразная (яйцевидная, обратнояйцевидная, округлая, полушаровидная, конусовидная, четырехгранная плоскожатая, яйцевидная с гребневидным выростом); поверхность семени голая, морщинистая, ямчатая, мелкобугорчатая (у ириса солелюбивого имеется поверхностная полупрозрачная пленка); форма семенного рубчика округлая или эллипсоидальная; семенной рубчик маленький, иногда узкий; форма зародыша у семян всех видов линейная; положение зародыша базальное; зародыш маленький либо средний.

Ключевые слова: морфология и масса семян, *Iris aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L., *I. pumila* L., *I. sibirica* L., скульптура семенной кожуры, рубчик, эндосперм, эмбрион, эпидермис, Саратовская область.

Morphological Characteristics of Seeds of Some *Iris* L. Species in Saratov Region

M. Sh. Minjal, V.A. Boldyrev

The research presents the results of morphological study of seeds belong to five species of *Iris* L.: *I. aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L., *I. pumila* L., *I. sibirica* L. which existed in Saratov region and cultivated in the botanical gardens of national research of Saratov state university, previously named «N. G. Chernyshevsky». Photos were submitted for entire seed, seed coat sculpturing, outer epidermis of seed, hilum, longitudinal and cross section of seed, endosperm and embryo, morphometric characteristics which includes length, width and mass of the seeds also presented, Estimated morphological characteristics of seeds such as form, outer surface patterns, form and dimensions of hilum, position and dimensions of embryo and endosperm form. The colors of the seeds ranges from Cream to dark brown color, including copper shades; seeds form quite diverse (ovoid, obovoid, orbicular, hemispherical, conical, tetragonal compressed form, ovoid with cristiform outgrowth); Outer surface of seeds was vary from smooth surface, rugose, ruminant, pitted and finely tuberos (In *Iris halophila* the outer layer is like a transparent membrane surrounding each seed), small hilum with rounded, ellipsoid and sometimes elongated shape, linear embryo and located at the base of seed (basal position) in all five species, small or medium embryo.

Key words: morphology and mass of seeds, *Iris aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L., *I. pumila* L., *I. sibirica* L., seed coat sculpturing, hilum, endosperm, embryo, epidermis, Saratov region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-404-410

Во флоре России род *Iris* L. включает 38 видов и 1 подвид [1, 2]. Согласно Красным книгам Российской Федерации, республик, краев



и областей, 25 видов ирисов флоры России имеют статус объектов охраны. В Саратовской области все семь встречающихся видов ирисов: и. безлистный – *Iris aphylla* L., и. боровой – *I. pinetica* Klokov, и. карликовый – *I. pumila* L., и. сибирский – *I. sibirica* L., и. солелюбивый – *I. halophila* Pall., и. тонколистный – *I. tenuifolia* Pall., и. аировидный (*Iris pseudocorus* L.) – внесены в Красную книгу Саратовской области [3]. Они имеют спорадическое распространение и низкую численность популяций по территории области [4]. В связи с этим для сохранения видов этого рода растений необходимо их всестороннее исследование и введение в культуру. Особый интерес представляет изучение семян растений, имеющих непосредственную связь с потенциальной возможностью генеративного размножения ирисов. Данных по

морфологии семян и структуре семенной кожуры у представителей этих видов недостаточно, а для особей, обитающих в Саратовской области, нет вообще. Целью настоящей работы было выявление морфологических признаков семян и скульптуры поверхности семенной кожуры *Iris aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L. *I. pumila* L., *I. sibirica* L.

В качестве материала были использованы зрелые семена пяти видов рода *Iris*: *I. aphylla* L., *I. halophila* Pall., *I. pseudacorus* L. *I. pumila* L., *I. sibirica* L., культивируемые в УНЦ «Ботанический сад» СГУ имени Н. Г. Чернышевского. Идентификация морфологических признаков семян осуществлялась по [5, 6].

Фотографии семян исследованных видов ирисов представлены на рис. 1–5.

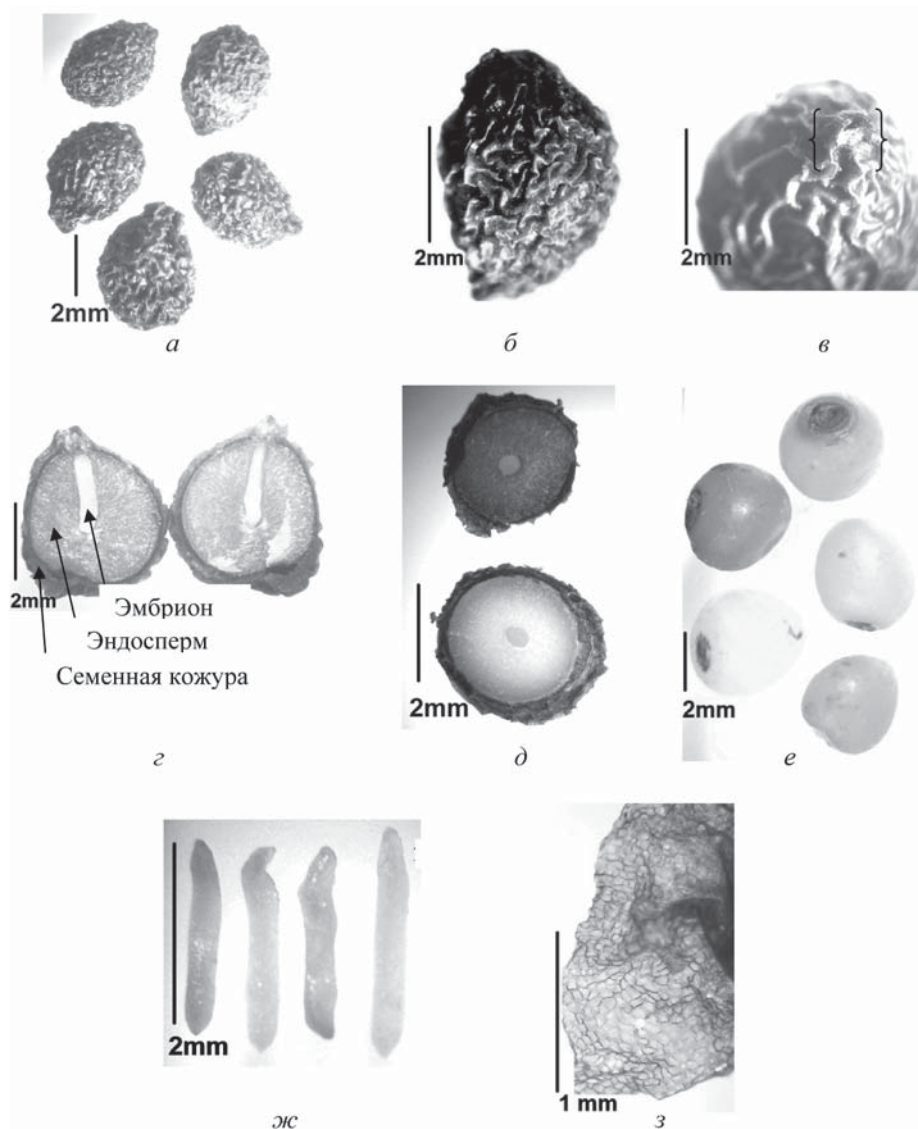


Рис. 1. Внешний вид семян ириса безлистного под препаровальной лупой: а – семена; б – скульптура семенной кожуры; в – рубчик семени; г – продольный разрез семени; д – поперечный разрез; е – эндосперм; ж – эмбрионы; з – часть эпидермиса

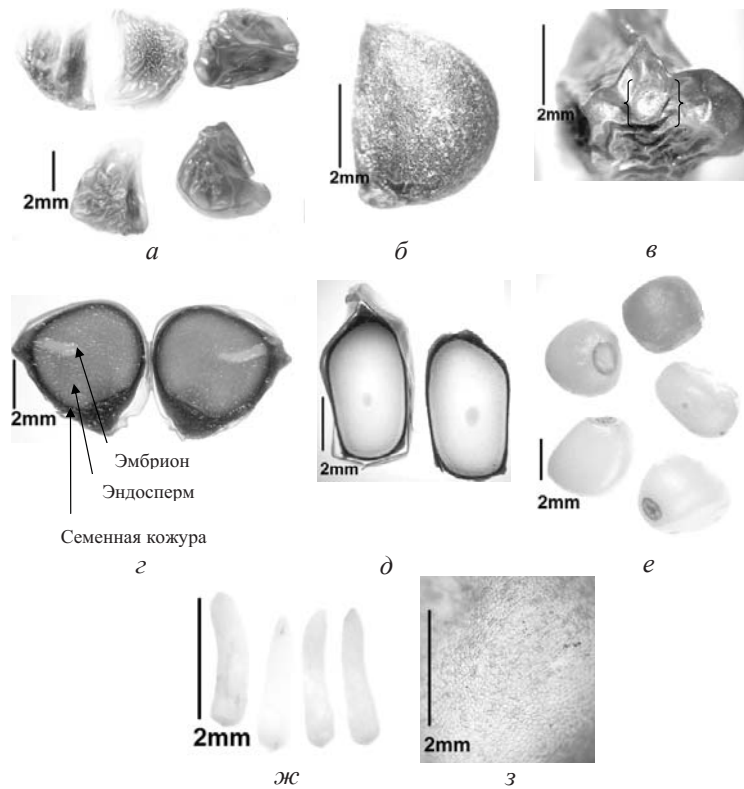


Рис. 2. Внешний вид семян ириса солелюбивого под препаровальной лупой: *a* – семена с поверхностной кроющей пленкой; *б* – скульптура семенной кожуры без кроющей пленки; *в* – рубчик семени; *г* – продольный разрез семени; *д* – поперечный разрез семени; *е* – эндосперм; *ж* – эмбрионы; *з* – часть эпидермиса

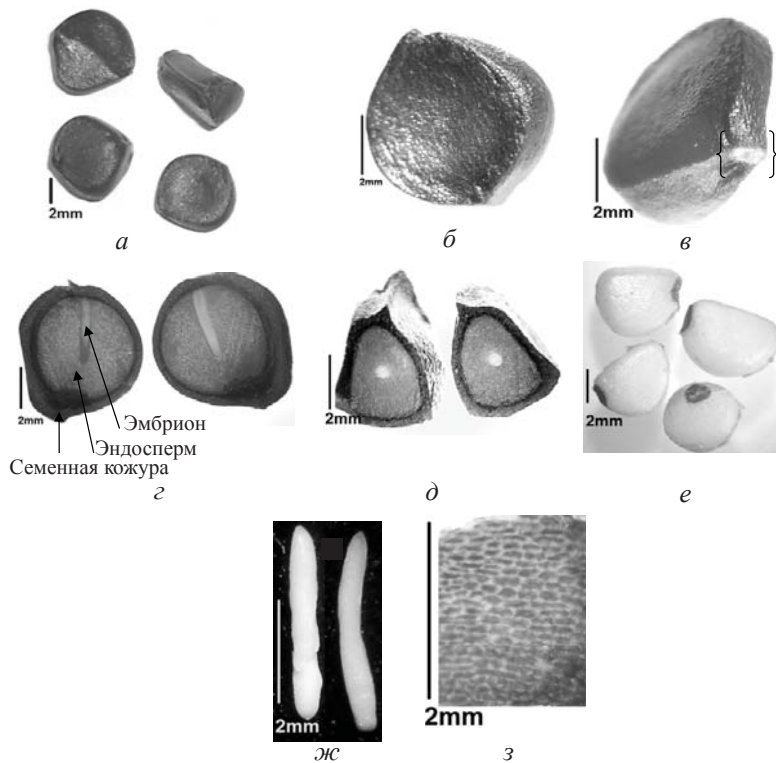


Рис. 3. Внешний вид семян ириса аировидного под препаровальной лупой: *a* – семена; *б* – скульптура семенной кожуры; *в* – рубчик семени; *г* – продольный разрез семени; *д* – поперечный разрез семени; *е* – эндосперм; *ж* – эмбрионы; *з* – часть эпидермиса

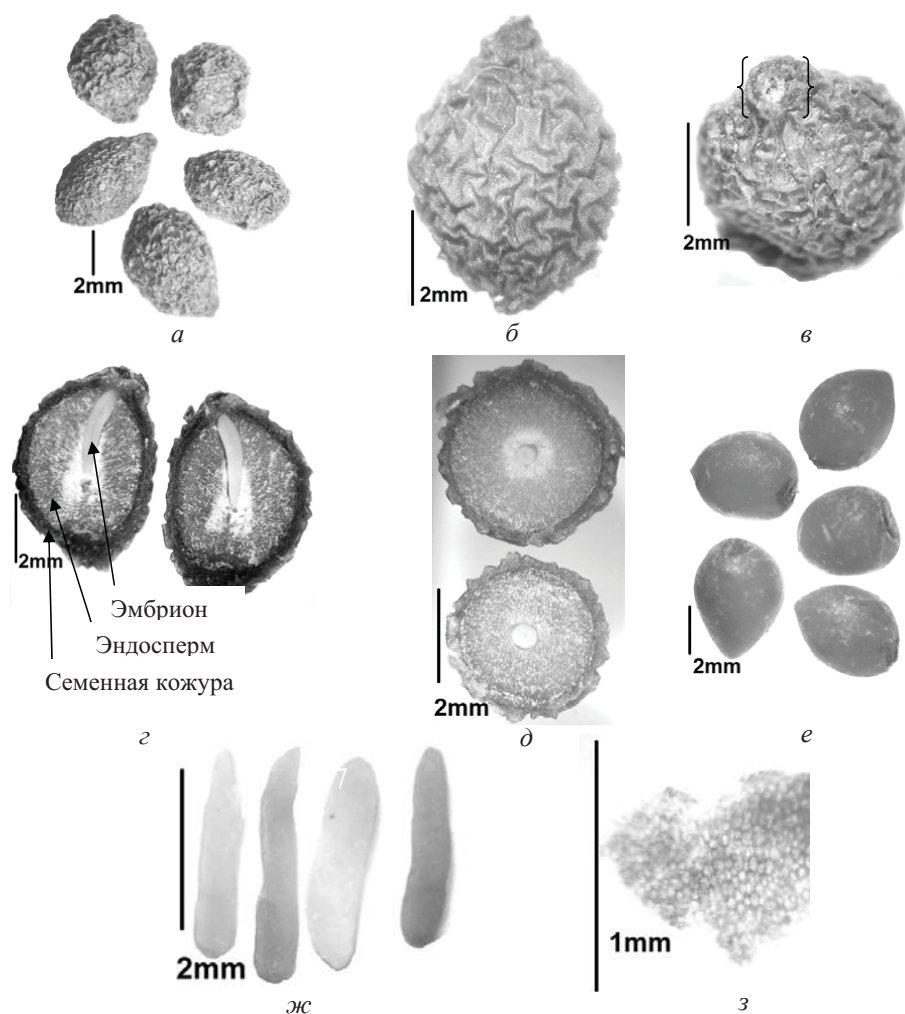


Рис. 4. Внешний вид семян ириса низкого под препаровальной лупой: а – семена; б – скульптура семенной кожуры; в – рубчик семени; г – продольный разрез семени; д – поперечный разрез семени; е – эндосперм; ж – эмбрионы; з – часть эпидермиса

Морфометрические признаки семян представлены в табл. 1

Таблица 1

Морфометрические признаки семян исследованных видов рода *Iris* L.

Признак	N	M ± m	V, %	Min	Max	
1	2	3	4	5	6	
Ирис безлистный						
Сухие семена	Длина, мм	50	4.551 ± 0.069	10.847	3.130	5.740
	Ширина, мм	50	3.109 ± 0.037	8.565	2.560	3.760
	Длина/ширина	50	1.473 ± 0.028	13.822	1.168	2.028
	Масса семени, г	50	0.023 ± 0.0006	19.438	0.011	0.035
Семена, размоченные в 70% этаноле	Длина, мм	10	5.082 ± 0.127	7.931	4.370	5.570
	Ширина, мм	10	3.789 ± 0.069	5.811	3.560	4.200
	Длина/ширина	10	1.343 ± 0.035	8.304	1.155	1.484
Рубчик	Длина, мм	5	0.746 ± 0.088	26.500	0.600	1.080
	Ширина, мм	5	0.518 ± 0.035	15.164	0.440	0.650
	Длина/ширина	5	1.482 ± 0.247	37.389	1.154	2.455



Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	
Ирис безлистный						
Эндосперм	Длина, мм	5	3.74 ± 0.060	3.592	3.620	3.930
	Ширина, мм	5	3.29 ± 0.129	8.775	2.850	3.570
	Длина/ширина	5	1.143 ± 0.042	8.349	1.020	1.270
Эмбрион	Длина, мм	5	2.218 ± 0.115	11.668	1.950	2.600
	Ширина, мм	5	0.366 ± 0.028	17.665	0.280	0.430
	Длина/ширина	5	6.202 ± 0.527	19.016	4.791	7.344
Ирис солелюбивый						
Сухие семена	Длина, мм	50	4.975 ± 0.062	8.854	4.170	5.830
	Ширина, мм	50	3.850 ± 0.058	10.610	3.170	5.110
	Толщина, мм	50	3.212 ± 0.089	19.523	1.750	4.810
	Длина/ширина	50	1.300 ± 0.018	9.902	1.063	1.594
	Масса семени, г	50	0.027 ± 0.001	24.110	0.019	0.043
Семена, размоченные в 70% этаноле	Длина, мм	10	5.192 ± 0.146	8.889	4.260	5.830
	Ширина, мм	10	4.281 ± 0.128	9.421	3.700	4.790
	Толщина, мм	10	3.224 ± 0.230	22.518	2.250	4.660
	Длина/ширина	10	1.222 ± 0.048	12.380	1.021	1.446
Рубчик	Длина, мм	5	0.906 ± 0.040	9.891	0.780	1.020
	Ширина, мм	5	0.652 ± 0.059	20.097	0.440	0.800
	Длина/ширина	5	1.428 ± 0.112	17.467	1.088	1.773
Эндосперм	Длина, мм	5	4.258 ± 0.147	7.679	3.810	4.690
	Ширина, мм	5	3.856 ± 0.097	5.597	3.550	4.150
	Толщина, мм	5	3.05 ± 0.179	13.090	2.430	3.400
	Длина/ширина	5	1.11 ± 0.06	11.966	0.990	1.321
Эмбрион	Длина, мм	5	1.95 ± 0.034	3.855	1.840	2.050
	Ширина, мм	5	0.454 ± 0.024	11.614	0.400	0.520
	Длина /ширина	5	4.333 ± 0.197	10.160	3.900	4.925
Ирис аировидный						
Сухие семена	Длина, мм	50	6.082 ± 0.115	13.414	3.690	7.950
	Ширина, мм	50	5.101 ± 0.110	15.315	3.330	6.800
	Толщина, мм	50	3.076 ± 0.112	25.806	1.720	5.540
	Длина/ширина	50	1.208 ± 0.026	15.251	0.737	1.622
	Масса семени, г	50	0.027 ± 0.0008	22.278	0.013	0.041
Семена, размоченные в 70% этаноле	Длина, мм	10	6.512 ± 0.229	11.145	5.320	7.510
	Ширина, мм	10	5.406 ± 0.080	4.704	4.980	5.880
	Толщина, мм	10	3.333 ± 0.086	8.253	2.940	3.730
	Длина/ширина	10	1.205 ± 0.041	10.867	1.018	1.375
Рубчик	Диаметр, мм	5	0.984 ± 0.076	17.375	0.760	1.200
Эндосперм	Длина, мм	5	5.148 ± 0.255	11.102	4.300	5.730
	Ширина, мм	5	4.122 ± 0.146	7.949	3.720	4.470
	Толщина, мм	5	2.270 ± 0.133	13.190	1.960	2.650
	Длина/ширина	5	1.249 ± 0.049	8.922	1.111	1.355
Эмбрион	Длина, мм	5	3.626 ± 0.124	7.689	3.370	4.070
	Ширина, мм	5	0.606 ± 0.040	15.016	0.460	0.700
	Длина/ширина	5	6.164 ± 0.696	25.275	5.086	8.848



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	
Ирис низкий						
Сухие семена	Длина, мм	50	5.248 ± 0.078	10.615	4.360	6.360
	Ширина, мм	50	3.734 ± 0.046	8.775	3.070	4.770
	Длина/ширина	50	1.411 ± 0.021	10.863	1.104	1.768
	Масса семени, г	50	0.034 ± 0.001	25.301	0.021	0.061
Семена, размоченные в 70% этаноле	Длина, мм	10	5.401 ± 0.150	8.825	4.600	6.220
	Ширина, мм	10	4.135 ± 0.081	6.256	3.760	4.570
	Длина/ширина	10	1.313 ± 0.052	12.685	1.080	1.654
Рубчик	Диаметр, мм	5	0.596 ± 0.054	20.467	0.400	0.700
Эндосперм	Длина, мм	5	4.474 ± 0.130	6.533	4.120	4.930
	Ширина, мм	5	3.518 ± 0.032	2.064	3.430	3.620
	Длина/ширина	5	1.271 ± 0.032	5.633	1.164	1.362
Эмбрион	Длина, мм	5	2.194 ± 0.100	10.215	1.810	2.390
	Ширина, мм	5	0.524 ± 0.011	4.790	0.490	0.560
	Длина/ширина	5	4.209 ± 0.270	14.358	3.232	4.878
Ирис сибирский						
Сухие семена	Длина, мм	50	4.304 ± 0.071	11.747	3.280	5.260
	Ширина, мм	50	3.125 ± 0.067	15.211	1.850	4.070
	Толщина, мм	50	1.979 ± 0.055	19.769	1.160	3.250
	Длина/ширина	50	1.402 ± 0.035	17.433	1.113	2.292
	Масса семени, г	50	0.012 ± 0.0002	16.806	0.008	0.017
Семена, размоченные в 70% этаноле	Длина, мм	10	4.93 ± 0.114	7.330	4.270	5.320
	Ширина, мм	10	3.706 ± 0.108	9.227	3.140	4.230
	Толщина, мм	10	2.406 ± 0.168	22.113	1.440	3.030
	Длина/ширина	10	1.338 ± 0.04	9.373	1.133	1.494
Рубчик	Длина, мм	5	0.834 ± 0.053	14.152	0.710	0.970
	Ширина, мм	5	0.678 ± 0.052	17.022	0.500	0.810
	Длина/ширина	5	1.241 ± 0.055	9.895	1.118	1.420
Эндосперм	Длина, мм	5	3.586 ± 0.165	10.315	3.010	3.920
	Ширина, мм	5	2.904 ± 0.157	12.078	2.340	3.190
	Толщина, мм	5	2.202 ± 0.205	20.822	1.580	2.720
	Длина/ширина	5	1.238 ± 0.025	4.567	1.155	1.294
Эмбрион	Длина, мм	5	1.968 ± 0.097	11.071	1.720	2.210
	Ширина, мм	5	0.378 ± 0.045	26.415	0.260	0.520
	Длина/ширина	5	5.56 ± 0.833	33.479	3.846	8.231

Как следует из табл. 1, наибольшей длиной и шириной семени характеризуется ирис аировидный, а наименьшими – ирисы безлистный и сибирский. Наибольшее соотношение длины и ширины свойственно семенам ириса безлистного, а наименьшее – и. аировидного. У ирисов с округлой формой рубчика наибольший диаметр у и. аировидного, у ирисов с эллипсоидальной

формой рубчика наибольшая длина у ириса солелюбивого, а наименьшая – у и. безлистного. Наибольшая ширина рубчика у и. сибирского, а наименьшая – у и. безлистного. Наибольшие размеры эндосперма и эмбриона имеет и. аировидный, а наименьшие – и. сибирский.

Морфологические признаки семян представлены в табл. 2.



Таблица 2

Морфологическая характеристика семян исследованных видов рода *Iris* L.

Морфологический признак семени	Ирис безлистный	Ирис солелюбивый	Ирис аировидный	Ирис низкий	Ирис сибирский
Цвет	Медно-коричневый	От кремового до коричневого	Махагон коричневый	Светло-оранжевый	От коричневого до темно-коричневого
Форма	Обратнойцевидная	Полушаровидная, округлая, конусовидная	Четырехгранная (округлая) плоскосжатая	От яйцевидной до обратнойцевидной	Полукруглая, яйцевидная, с гребневидным выростом
Характер поверхности семени	Голое, грубоморщинистое	Мелкобугорчатое (с поверхности полупрозрачная пленка)	Ямчатое	Морщинистое	Мелкобугорчатое
Форма семенного рубчика	Эллипсоидальная	Эллипсоидальная	Округлая	Округлая	Эллипсоидальная
Размер семенного рубчика	Маленький, узкий	Маленький	Маленький, узкий	Маленький, узкий	Маленький
Форма зародыша	Линейная				
Положение зародыша	Базальное				
Размер зародыша	От маленького до среднего	Маленький	Маленький	Маленький	Маленький

Из табл. 2 видно, что цвет семян колеблется от кремового до темно-коричневого, включая медные оттенки; форма довольно разнообразная (яйцевидная, обратнойцевидная, округлая, полушаровидная, конусовидная, четырехгранная плоскосжатая, яйцевидная с гребневидным выростом); поверхность семени голая, морщинистая, ямчатая, мелкобугорчатая (у ириса солелюбивого имеется поверхностная полупрозрачная пленка); форма семенного рубчика округлая или эллипсоидальная; семенной рубчик маленький, иногда узкий; форма зародыша у семян всех видов линейная; положение зародыша базальное; зародыш маленький либо средний.

Авторы выражают благодарность Н. А. Петровой, заведующей отделом флоры и растительности УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, за предоставленные семена ирисов.

Список литературы

1. Алексеева Н. Б. Охрана видов рода *Iris* (Iridaceae) на территории России // Бот. журн. 2003. Т. 88, № 1. С. 109–118.
2. Алексеева Н. Б. Новая секция рода *Iris* (IRIDACEAE) и номенклатурные комбинации в ранге секции // Бот. журн. 2006. Т. 91, № 7. С. 1095–1096.
3. Красная книга Саратовской области : Грибы. Растения. Лишайники. Животные / Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратов. обл. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
4. Биоразнообразие и охрана природы в Саратовской области : в 4 кн. Кн. 3. Растительность / В. А. Болдырев, С. А. Невский, О. Н. Давиденко, О. В. Седова, С. И. Гребенюк, Т. Н. Давиденко, В. В. Пискунов, Е. А. Архипова, М. В. Степанов, О. Н. Торгашкова, В. И. Горин, Е. С. Бекренева, М. В. Закурдаева ; под общ. ред. проф. В. А. Болдырева, проф. Г. В. Шляхтина. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 240 с.
5. Артюшенко З. Т. Атлас по описательной морфологии высших растений. Семья. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1990. 204 с.
6. Harris J. G., Harris M. W. Plant identification terminology. 2nd ed. Spring lake publishing. U. S. A., 1994. 206 p.

Образец для цитирования:

Минжал М. Ш., Болдырев В. А. Морфометрические признаки семян некоторых видов рода *Iris* L. в Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 404–410. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-404-410.

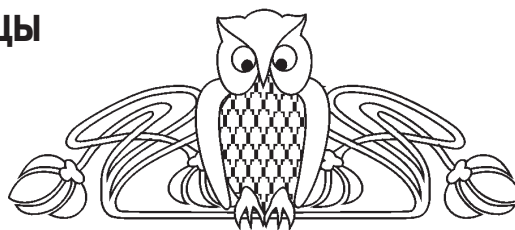


УДК 633.11:581.14

ВЛИЯНИЕ СВЕТА НА МОРФОГЕНЕЗ ПШЕНИЦЫ

А. М. Страпко, М. Ю. Касаткин, С. А. Степанов

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: hanin-hariton@yandex.ru



В работе представлены результаты исследования морфогенеза пшеницы при наличии или отсутствии светового фактора. Установлено влияние света на рост всех листьев побега, активность конуса нарастания и рост зародышевой корневой системы проростка пшеницы. При наличии светового фактора рост эпикотилья начинается с момента прекращения роста coleoptily. Рост эпикотилья происходит синхронно с ростом влагалища 1-го листа. При отсутствии света рост coleoptily и эпикотилья продолжается и после завершения роста пластинки и влагалища 1-го листа.

Ключевые слова: свет, coleoptиль, эпикотиль, лист, морфогенез, пшеница.

Light Influence on Morphogenesis Wheat

A. M. Strapko, M. Yu. Kasatkin, S. A. Stepanov

In work results of research morphogenesis wheat are presented at presence or absence of the light factor. Influence of light on growth of all leaf shoot, activity of a cone of increase and growth of germinal root system of a seedling of wheat is established. In the presence of the light factor growth epicotyl begins with the moment of the termination of growth coleoptile. Growth epicotyl occurs synchronously to growth of a sheath of 1st leaf. In the absence of light growth coleoptile and epicotyl proceeds and after end of growth of a plate and a sheath of 1st leaf.

Key words: light, coleoptile, epicotyl, leaf, morphogenesis, wheat.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-411-414

Свет оказывает многостороннее влияние на жизнь растения. Восприятие энергии света возможно при наличии в клетках растения специфических рецепторов. Открытие в 1771 г. Дж. Пристли способности растений превращать световую энергию в химическую (фотосинтез) привело впоследствии к обнаружению и изучению особой группы пигментов (хлорофиллов, каротиноидов), избирательно поглощающих свет в видимой части спектра [1]. В 1880 г. Ч. Дарвином было выявлено влияние света на ориентацию в пространстве проростков растений, что способствовало в дальнейшем обнаружению одного из гормонов растений – ауксина, и сенсорных пигментов – фитохромов, криптохромов и фототропинов, выступающих в качестве регуляторов морфогенеза и одновременно фотосинтеза растений [2, 3].

В настоящее время изучение влияния света на различные морфогенетические процессы на клеточном и организменном уровнях организации относится к одной из актуальных проблем

физиологии и молекулярной биологии растений, позволяя определить сигнальные системы, детерминирующие целостность растений [4,5]. Механизм действия света на рост и развитие растений рассматривается в рамках существующих гипотез: 1) прямое влияние света на активность фермента, в состав которого входит соответствующий сенсорный пигмент; 2) непосредственное действие света на генетический аппарат при возбуждении пигментов светом [6,7]. Целью нашего исследования являлось изучение влияния света на морфогенез пшеницы, в частности на особенности роста и развития coleoptily, эпикотилья, конуса нарастания побега, примордиев листьев и зародышевой корневой системы проростков растений.

Материал и методы

Объектом изучения являлась яровая форма *Triticum aestivum* L., сорт Саратовская 36. Полевые исследования проводились в НИИСХ Юго-Востока, лабораторные – на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского госуниверситета. Для определения морфогенетических характеристик побега и корневой системы проростков пшеницы растения прорастивались в полиэтиленовых чашках емкостью 200 мл в климатокамере с фотопериодом день/ночь 16/8 при $T = 18^{\circ}\text{C}$ и в условиях отсутствия света в термостате при той же температуре. В качестве субстрата использовался вермикулит, насыщенный водой до полной влагоёмкости. Продолжительность лабораторных исследований составляла 17 суток. По мере роста и развития проростков пшеницы периодически определялась длина coleoptily, эпикотилья, примордиев листьев, конуса нарастания побега и зародышевой корневой системы. Число растений в каждой пробе составляло 20 шт. Результаты исследований подвергались статистической обработке в табличном процессоре Excel пакета MS Office 2010.

Результаты и их обсуждение

Морфогенез растения пшеницы, начинающийся в эмбриональный период онтогенеза, возобновляется с момента посева семян с роста и



развития главного зародышевого корня и coleoptilia побега. Среди исследователей морфогенеза пшеницы до сих пор существуют разногласия относительно последовательности роста coleoptilia и эпикотилия, выносящего главную почку зародыша зерновки в приповерхностный слой почвы. Согласно мнению одних исследователей, рост эпикотилия прекращается, как только кончик coleoptilia приблизится к поверхности почвы [8], другие авторы отмечают согласованный рост влагалища 1-го листа и эпикотилия, рост которого завершается в момент выхода из coleoptilia влагалища 1-го листа проростка пшеницы [9,10].

Проведенные нами исследования показали, что в полевых условиях рост coleoptilia и примордия 1-го листа осуществляется одновременно. При достижении примордием листа длины 3,6 мм

он разделяется лигулой на пластинку и влагалище, рост которых происходит с различной скоростью. Прекращение роста coleoptilia наблюдалось на 10-й день с момента посева семян, в фазу линейного роста пластинки 1-го листа. Длина coleoptilia составляла в это время 44 мм. Рост эпикотилия начинался в фазу линейного роста пластинки 1-го листа, на 7–8-й день с момента посева семян, по мере завершения роста coleoptilia. В это время наблюдается интенсивный рост влагалища 1-го листа, длина которого к моменту завершения роста достигала 40 мм, что составляло примерно 1/3 часть от длины пластинки. Нами отмечено, что прекращение роста эпикотилия происходит в момент завершения роста влагалища 1-го листа, что наблюдалось одновременно с прекращением роста пластинки 1-го листа (рис. 1).

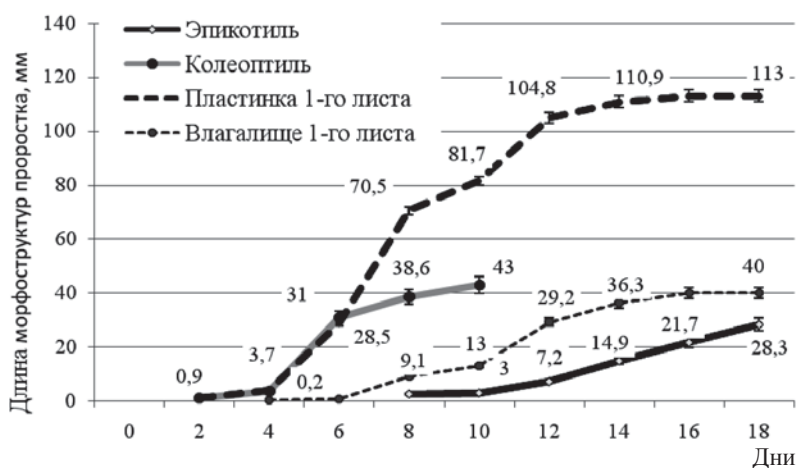


Рис. 1. Динамика роста морфоструктур проростка пшеницы сорта Саратовская 36 в полевых условиях

Согласно мнению некоторых исследователей, рост эпикотилия ингибируется светом, прошедшим через ткани coleoptilia и влагалища 1-го листа [10, 11]. Действительно, как показали проведенные нами эксперименты в контролируемых лабораторных условиях, наблюдается различие в росте морфоструктур проростка пшеницы при наличии или отсутствии светового фактора. На 7-й день роста проростков в климатокамере наблюдалось завершение роста coleoptilia, тогда как рост эпикотилия с этого момента только начинался, происходя одновременно с ростом пластинки и влагалища 1-го листа. На 12-й день рост пластинки и влагалища 1-го листа завершился, тогда как эпикотиль прекратил расти на 2 дня позднее (рис. 2).

При отсутствии света наблюдалось возрастание продолжительности роста пластинки и влагалища 1-го листа. Длина пластинки была меньше, а длина влагалища существенно больше

по сравнению с их длиной при наличии света. В течение всего эксперимента, 17 дней, наблюдался рост coleoptilia и эпикотилия. По сравнению с ростом этих структур проростков пшеницы в присутствии светового фактора длина coleoptilia при отсутствии света возрастала от 57 (свет) до 147 (темнота) мм, а длина эпикотилия – от 41(свет) до 137 (темнота) мм (рис. 3).

В ходе экспериментов различная реакция на наличие или отсутствие светового фактора наблюдалась и со стороны других листьев побега, проявлявшаяся в виде ускорения или замедления роста пластинки и влагалища 2-го листьев и примордиев 3–5-го листьев, а также достижения ими определенной длины в контролируемые даты взятия проб.

В присутствии света длина конуса нарастания побега пшеницы была больше на 10-, 12- и 14-е сутки роста проростков, достигая меньшей длины на 17-й день от начала эксперимента,

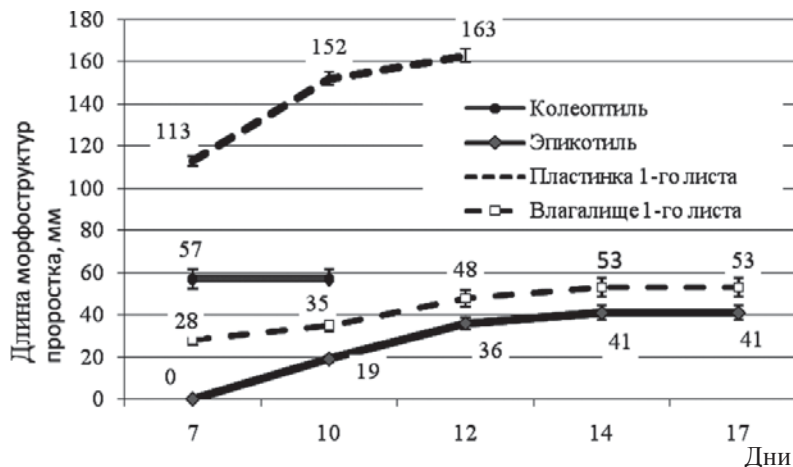


Рис. 2. Динамика роста морфоструктур проростка пшеницы при наличии света в климатикамере

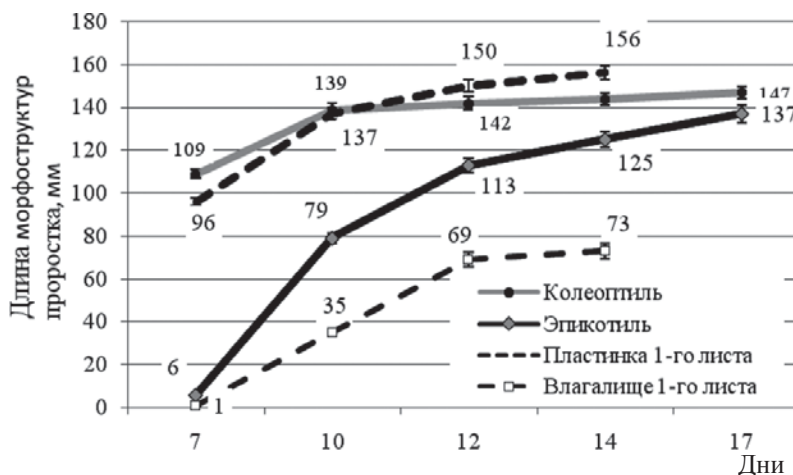


Рис. 3. Динамика роста морфоструктур проростка пшеницы при отсутствии света в термостате

что связано с формированием 6-го примордия листа (рис. 4). Своеобразная реакция отмечена на наличие или отсутствие светового фактора со стороны зародышевой корневой системы. Если в начале эксперимента, на 7-й день, длина корней проростков пшеницы, растущих в присутствии

света, была меньше по сравнению с вариантом роста проростков при отсутствии света, то уже на 10-й день их длина была больше. Однако в дальнейшем, по мере роста и развития проростка пшеницы, длина зародышевых корней в световых условиях была существенно меньше (рис. 5).

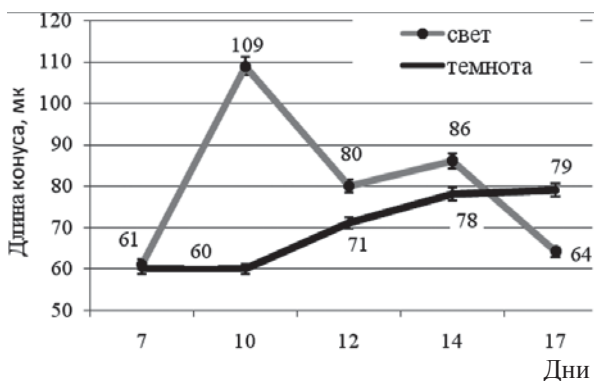


Рис. 4. Динамика изменений длины конуса нарастания побега проростков пшеницы

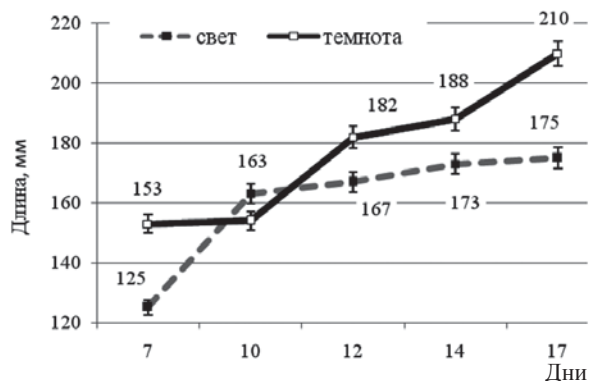


Рис. 5. Динамика роста зародышевых корней проростка пшеницы при наличии или отсутствии света



Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1) свет влияет на рост всех листьев побега, активность конуса нарастания и рост зародышевой корневой системы проростка пшеницы;

2) наиболее существенная реакция на наличие или отсутствие света наблюдается в отношении колеоптиля и эпикотили проростков, что, очевидно [5, 12], связано с наличием в них различных групп сенсорных пигментов;

3) при наличии светового фактора рост эпикотили начинается с момента прекращения роста колеоптиля. Рост эпикотили происходит синхронно с ростом влагалища 1-го листа;

4) при отсутствии света рост колеоптиля и эпикотили продолжается и после завершения роста пластинки и влагалища 1-го листа.

Список литературы

1. Гэлстон А., Девис П., Сэттер Р. Жизнь зелёных растений. М.: Мир, 1983. 552 с.
2. Дарвин Ч. Соч.: в 8 т. Т. 8. Лазящие растения. Движения растений. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1941. 539 с.
3. Briggs W. R. Phototropism: Some history, some puzzles, and a look ahead // *Plant Physiol.* 2014. Vol. 164. P. 13–23.

4. Степанов С. А. Метамерный принцип системы регуляции продуктивности пшеницы // *Бюл. Бот. сада Сарат. гос. ун-та.* 2015. Вып. 13. С. 213–222.
5. Christie J. M., Murphy A. S. Shoot phototropism in higher plants: new light through old concepts // *Amer. J. Bot.* 2013. Vol. 100. P. 35–46.
6. Кузнецов В. В., Дмитриева Г. А. Физиология растений. М.: Абрис, 2011. С. 550–584.
7. Boonman A., Prinsen E., Voeselek L. A., Pons T. L. Redundant roles of photoreceptors and cytokinins in regulating photosynthetic acclimation to canopy density // *J. Exp. Bot.* 2009. Vol. 60. P. 1179–1190.
8. Кумаков В. А. Физиология яровой пшеницы. М.: Колос, 1980. 207 с.
9. Добрынин Г. М. Рост и формирование хлебных и кормовых злаков. Л.: Колос, 1969. 275 с.
10. Virgin H. I. The light-induced unrolling of the grass leaf. A study of polarity, light-piping and stimulus transmission // *Physiol. Plant.* 1990. Vol. 80, № 1. P. 143–147.
11. Mandoli D. F., Briggs W. R. The photoperceptive sites and the function of tissue light-piping in photomorphogenesis of etiolated oat seedlings // *Plant. Cell and Environ.* 1982. Vol. 5, № 2. P. 137–145.
12. Касаткин М. Ю., Степанов С. А., Хакалова Д. А. Сравнительный анализ спектральных характеристик тканей колеоптиля и эпикотили // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2008. Т. 8, вып. 1. С. 46–50.

Образец для цитирования:

Странко А. М., Касаткин М. Ю., Степанов С. А. Влияние света на морфогенез пшеницы // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2016. Т. 16, вып. 4. С. 411–414. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-411-414.

УДК 579.852+577.114+633.11

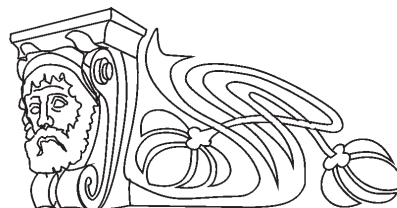
ВЛИЯНИЕ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ БАКТЕРИЙ *PAENIBACILLUS POLYMUХА* 1465 НА РОСТ И ЗАЩИТНЫЕ РЕАКЦИИ ПШЕНИЦЫ

И. В. Егоренкова¹, К. В. Трегубова¹, С. А. Коннова^{2,1},
Л. В. Бугреева², В. В. Игнатов¹

¹Институт биохимии и физиологии растений
и микроорганизмов РАН, Саратов
E-mail: egorenkova_i@ibppm.ru

²Саратовский национальный исследовательский
государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: Konnovasa@yandex.ru

Ризобактерии р. *Paenibacillus* способствуют росту растений и повышению их индуцированной системной устойчивости против различных экологических стрессов. В данной работе представлены результаты исследования влияния экзополисахаридов (ЭПС), полученных при культивировании бактерий *Paenibacillus polyмуха* 1465 на средах с разными источниками углерода, на ранние этапы развития пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Са-



ратовская 29 и пероксидазную активность в тканях проростков пшеницы. В модельных экспериментах показано, что данные ЭПС (в концентрации 0.2 мг/мл) при обработке ими семян пшеницы в различной мере способствовали увеличению длины и массы корней и побегов проростков, причем наибольший эффект зафиксирован в отношении корневой системы. Обсуждается вопрос о связи уровня стимулирующего эффекта ЭПС с особенностями их строения. Предобработка семян экзогликанами *P. polyмуха* приводила также к увеличению в корнях содержания о-фенилен- и гваяколизависимых пероксидаз в 2 и 1.5 раза соответственно, при этом концентрация белка в образцах возрастала в 4 раза по сравнению с контролем. Полученные результаты позволяют сделать заключение о том, что ЭПС *P. polyмуха* стимулируют рост, развитие и защитные реакции пшеницы.



Ключевые слова: *Paenibacillus polymyxa*, *Triticum aestivum* L., экзополисахариды, морфометрические показатели, пероксидазная активность.

Effect of Exopolysaccharides of the Bacterium *Paenibacillus Polymyxa* 1465 on Growth and Defense Responses of Wheat

I. V. Yegorenkova, K. V. Tregubova, S. A. Konnova,
L. V. Bugreyeva, V. V. Ignatov

Rhizobacteria of the genus *Paenibacillus* promote plant growth and induced systemic resistance to diverse environmental stresses. Here we present the results for the effect of exopolysaccharides (EPS) obtained from growth of *Paenibacillus polymyxa* 1465 with different carbon sources on the early stages in the development of wheat (*Triticum aestivum* L. cv. Saratovskaya 29) and on the peroxidase activity in wheat seedling tissue. Model experiments indicated that these EPS (at 0.2 mg/ml), when used for treatment of wheat seeds, exhibited various degrees of enhancement of seedling root and shoot lengths and weights, with the greatest effect being on the root system. We discuss the linkage between the level of the stimulatory influence of the EPS and the peculiarities of their structure. Pretreatment of seeds with the exoglycans of *P. polymyxa* also increased the root content of *o*-phenylene- and guaiacol-dependent peroxidases 2- and 1.5-fold, respectively, with the protein concentration in the samples increasing 4-fold, as compared with the control. The obtained results allow the conclusion that the EPS of *P. polymyxa* promote the growth, development, and defense responses of wheat.

Key words: *Paenibacillus polymyxa*, *Triticum aestivum* L., exopolysaccharides, morphometric measures, peroxidase activity.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-414-420

Ростстимулирующие ризобактерии (в английской транскрипции Plant Growth-Promoting Rhizobacteria (PGPR)) непосредственно или косвенно участвуют в развитии растений и биологическом контроле фитопатогенов [1]. Положительное влияние бактерий на растение обеспечивается с помощью различных механизмов, среди которых – обеспечение доступными соединениями азота, улучшение минерального питания и водного баланса растений, индукция фитогормонами, защита продуцируемыми антибактериальными метаболитами [2]. К группе PGPR относят активно исследуемые в настоящее время бактерии рода *Paenibacillus*, по прежней классификации *Bacillus* [3], включающего более 90 видов факультативных анаэробов, с типовым видом *P. polymyxa*. Представители рода – грам-вариабельные, палочковидные, формирующие капсулу и эндоспоры, нейтрофильные, гетеротрофные, имеющие низкий G+C, в большинстве подвижные бактерии, что достигается посредством перитрихально расположенных жгутиков. *P. polymyxa* обнаружены в различных климатических зонах и экологических нишах, стимулируют рост и развитие широкого круга

растений, среди которых – сорго и кукуруза, сахарная свекла, томаты, белый клевер, сосна и ель, зеленые бобы, пшеница и ячмень [4]. В зоне корней пшеницы данные бактерии могут преобладать в количественном отношении над другими азотфиксирующими анаэробами, им принадлежит одна из ведущих ролей в накоплении азота в почвах [5].

P. polymyxa имеет сложные специфические взаимоотношения с растением-хозяином на молекулярно-генетическом уровне. Так, сообщалось о стимуляции ферментативной активности хитиназы и β -1,3-D-глюканазы [6], глюкозо-6-фосфат дегидрогеназы, глутатион редуктазы и глутатион S-трансферазы [7, 8] в растениях, инокулированных *P. polymyxa*. Повышение хитиназной и β -1,3-D-глюканазной активности в растениях, как известно, коррелирует с резистентностью к фитопатогенам. К числу ферментов, играющих важную роль в повышении устойчивости растений к различным стрессам, относят и белки с антиоксидантными свойствами, индуцируемые ризобактериями *P. polymyxa* [8]. К примеру, были идентифицированы 10 белков с такими свойствами (среди них – тиоредоксин редуктаза 2, глутатион пероксидаза 6, пероксидаза 43) и показано повышение их активности в корнях и побегах *Arabidopsis thaliana*, инокулированных ризосферным штаммом *P. polymyxa* E681 [8].

Пероксидазная каталитическая система является важнейшей, участвующей в индуцируемом патогенами и их элиситорами защитном ответе растений и, в частности, регуляции уровня перекиси водорода в клетках [9]. При ее участии происходит как непосредственное разложение молекул перекиси, так и их утилизация в процессе синтеза лигнина и суберина. Усиленная активация пероксидазы в ответ на заражение наблюдается у разных видов растений и при разных по природе инфекционных процессах (грибных, бактериальных, вирусных болезнях и т.д.). Считается, что увеличение активности этого фермента в инфицированных тканях может служить одной из причин усиления синтеза фенольных соединений, которым принадлежит важная роль в иммунитете растений.

Метаболиты бактерий, в том числе и углеводной природы (полисахариды и липополисахариды (ЛПС) внешней мембраны бактерий), могут индуцировать активность таких ферментов, тем самым повышая защитные реакции растений [10, 11]. *Paenibacillus* продуцирует широкий спектр экзополисахаридов (ЭПС) с различными физиологическими и биотехнологическими функциями, что способствует их активному



использованию в различных промышленных процессах и сельском хозяйстве [4, 12]. Также данные биополимеры являются важными метаболитами, которые играют ключевую роль в растительно-бактериальных взаимодействиях [6, 13]. Ранее нами было показано вовлечение ЭПС *P. polytuxa* в процессы образования биопленок на абиотических поверхностях [14], колонизации корней проростков пшеницы и индукции морфологических изменений корневых волосков [15].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния ЭПС штамма *P. polytuxa* 1465 (ЭПС₁₄₆₅) на ранние этапы развития пшеницы и пероксидазную активность в тканях проростков пшеницы *T. aestivum* L. сорта Саратовская 29.

Материал и методы

Бактерии *P. polytuxa* 1465 (АТСС 8523), полученные из Чешской коллекции микроорганизмов (г. Брно), культивировали в жидкой питательной среде с 3% глюкозы или сахарозы [16] в течение 3 суток на круговой качалке (220 об/мин) при 30°C.

Для выделения суммарных препаратов ЭПС культуральную жидкость (КЖ) после выращивания бактерий разбавляли в 2–3 раза дистиллированной водой (для снижения вязкости). Клетки отделяли центрифугированием при 15000 об/мин в течение 30 мин, супернатант концентрировали в вакууме (40°C) до первоначального объема, используя роторный испаритель, после чего ЭПС осаждали тремя объемами ацетона. Выпавший осадок отделяли центрифугированием при 3000 об/мин в течение 20 мин, многократно промывали ацетоном и переводили в лиофильно высушенную форму с использованием устройства BENCHTOP 2K ES VirTis (США). ЛПС *Azospirillum brasilense* Sp107 был выделен из наружной мембраны бактерий экстракцией горячим 45%-ным фенолом по методу Вестфала [17] и взят в качестве препарата сравнения.

Семена мягкой яровой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская 29, полученные из ВНИИСХ Юго-Востока г. Саратова, промывали водой и подвергали поверхностной стерилизации. Семена выдерживали 30 с в 70%-ном этиловом спирте, промывали стерильной дистиллированной водой, после этого помещали на 1 мин в водный раствор диацета: этанолртухлорид – 33 мг, цетилпиридиния хлорида – 66 мг, воды дистиллированной – 100 мл, а затем многократно промывали стерильной дистиллированной водой.

Для оценки ростстимулирующего действия ЭПС стерильные семена обрабатывали водными растворами ЭПС (0.2 мг/мл), полученными при

выращивании *P. polytuxa* в среде с глюкозой (ЭПС_{Гл}) или сахарозой (ЭПС_{сах}) и инкубировали в чашках Петри в темноте при температуре 25°C в течение 1 суток. По окончании обработки проростки с соблюдением стерильности выращивали в водной культуре в оранжерее (24°, влажность воздуха – 60%, освещенность – 60 мкмоль/м²·с). В процессе прорастания семян и роста проростков на 1, 3, 5 и 7-й день определяли всхожесть, измеряли длину корней и побегов пшеницы, а также их суммарную массу. Для определения сухого веса образцы помещали в алюминиевые бюксы и высушивали при 105°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Данные всех измерений приводили в пересчете на один проросток. Сравнение скорости прорастания семян и роста проростков опытных и контрольных растений использовали в качестве показателя биологического действия ЭПС на первых стадиях онтогенеза пшеницы.

Для определения пероксидазной активности стерильные семена помещали в растворы препаратов ЭПС или ЛПС (в концентрации 0.125 мг/мл) на 2 ч, после чего выкладывали между двумя слоями фильтровальной бумаги, пропитанными теми же растворами, и выращивали в течение 2 суток при 25°C. Контролем служили выращенные на стерильной дистиллированной воде проростки пшеницы. Для оценки содержания о-фенилензависимой пероксидазы растительный материал растирали в охлажденном цитрат-фосфатном буфере (ЦФБ), рН 4.5. На 100 мг сырого материала добавляли 10 мл буфера. После экстракции при 4°C в течение 1 ч взвесь центрифугировали 15 мин при 10000 g. К 0.5 мл супернатанта добавляли 5 мл 0.05%-ного раствора о-фенилендиамина в ЦФБ и 5 мкл 33%-ной перекиси водорода (H₂O₂). Через 20 с реакцию останавливали добавлением 0.5 мл концентрированной серной кислоты. Оптическую плотность продуктов реакции измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 при λ=492 нм. Контрольный раствор готовили по той же схеме, но без добавления H₂O₂ [11].

Для определения активности гваяколзависимой пероксидазы белковый экстракт получали путем гомогенизации корней проростков в 0.01М Na-фосфатном буфере, рН 6.0 (ФБ). Отношение массы навески к объему ФБ – 1:3. Экстракт центрифугировали в течение 25 мин при 14000 об/мин. Содержание пероксидазы измеряли по увеличению оптической плотности при λ=470 нм в реакционной смеси из 0.5 мл 0.05%-ного раствора гваякола (2,6-дибромфенола), 200 мкл 0.25%-ной H₂O₂ и 2 мл супернатанта.



Контроль готовили аналогичным образом, но без добавления H_2O_2 [18]. Содержание феноловых пероксидаз в обоих случаях определяли по калибровочной кривой, построенной по пероксидазе хрена, и выражали в мкг фермента на 1 мл экстракта [11].

Содержание белка определяли по модифицированному методу Бредфорда [19].

Статистическую обработку результатов проводили с использованием программы Excel 2007 (Microsoft Corp., USA). Анализировали не менее 30 растений в 3-кратной повторности (морфометрические показатели) и не менее 15 растений (пероксидазная активность). Сравнение выборок средних проводили с использованием *t*-критерия Стьюдента. Разница между средними величинами вариантов и контроля достоверна для уровня значимости $p < 0.05$.

Результаты и их обсуждение

Одним из перспективных направлений фундаментальных и прикладных исследований является изучение регуляции роста и развития

растений с помощью природных и синтетических физиологически активных веществ, в особенности на первых этапах онтогенеза растений. Повышение всхожести семян растений и скорости их прорастания достигается обработкой перед посевом водными растворами биостимуляторов, что приводит к активации биохимических процессов, увеличивает энергию прорастания, улучшает всхожесть семян [20].

Для оценки ростстимулирующего действия экзополисахаридов *P. polymyxa* 1465 на пшеницу определяли морфометрические показатели проростков пшеницы сорта Саратовская 29. Выбор концентрации ЭПС основан на данных ранее проведенных нами исследований [15]. В результате экспериментов было установлено позитивное влияние обработки данными ЭПС на ранние этапы развития растений, что выражалось в увеличении длины главного и боковых корней, побегов, а также их суммарной массы, причем с увеличением продолжительности проращивания семян стимулирующее влияние ЭПС возрастало (таблица).

Морфологические показатели 7-суточных проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L. Саратовская 29) после обработки семян препаратами ЭПС *P. polymyxa* 1465, полученными при выращивании на среде с глюкозой (ЭПСгл) или сахарозой (ЭПСсах)

Варианты	Длина, мм			Масса сухого вещества, мг	
	главного корня	корней (суммарная)	побега	корней	побега
Контроль	62±2	180±5	88±3	3.6±0.2	7.8±0.4
Обработка ЭПСгл	77±3*	226±8*	95±2*	4.5±0.4*	9.1±0.5*
Обработка ЭПСсах	70±2*	203±6*	99±3*	4.1±0.3*	9.4±0.6*

Примечание. Данные приведены в расчете на один проросток; концентрация ЭПС – 0.20 мг/мл; доверительные интервалы даны для надежности 95 %; * разница между вариантами и контролем достоверна при $p < 0.05$.

Существенного влияния ЭПС на всхожесть семян не обнаружено. Максимальный эффект зафиксирован в отношении корневой системы, большей активностью характеризовались ЭПСгл: увеличение длины корневой системы в 1.3 раза по сравнению с контрольными растениями (см. таблицу). Ранее нами была обнаружена способность ЭПС₁₄₆₅ к индукции деформаций (Д) корневых волосков проростков пшеницы, являющихся одним из наиболее ранних откликов растения на присутствие в окружающей среде бактерий: 26 Д/см корня против 4 Д/см в контроле [15]. ЭПСсах в большей мере, чем ЭПСгл способствовали росту надземной части растения: длина побега на 13% выше по сравнению с контролем (см. таблицу).

Различия в характере воздействия ЭПС, синтезируемых на средах с глюкозой и сахарозой, отмечались нами и ранее, а именно при исследо-

вании активности препаратов ЭПС в отношении клеток иммунной системы. Было показано, что данные экзогликаны *in vitro* в различной мере стимулируют фагоцитоз бактериальных клеток и метаболические процессы в лейкоцитах мышей и человека [21]. Мы полагаем, что степень такого влияния связана с особенностями строения данных ЭПС, а именно с отличиями по молекулярной массе (Мм), составу и структуре данных полисахаридов.

Ранее показано, что условия культивирования бактерий *P. polymyxa* 1465 влияли на соотношение полисахаридных фракций, отличающихся по Мм и заряду, реологические и антигенные свойства синтезируемых ЭПС [16]. Так, для ЭПСгл характерно существенное доминирование высокомолекулярных кислых фракций. В его состав преимущественно входили манноза, глюкоза, галактоза в соотношении 2:2.5:1,

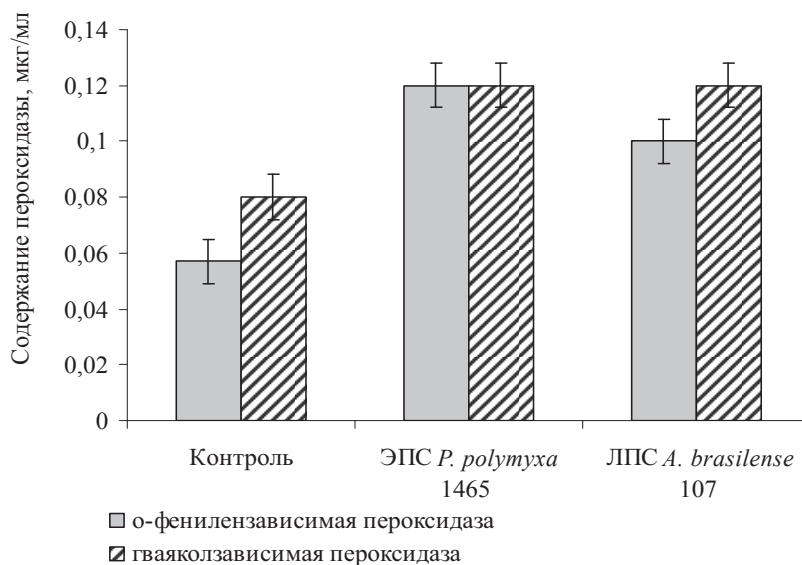


уроновые кислоты и аминокислоты; для ЭПСсах отмечалось преобладание нейтральных фракций, трехкратное снижение кинематической вязкости водных растворов ЭПС, а также существенное сокращение доли галактозы и уроновых кислот (в сравнении с ЭПСгл) [16]. По нашим данным, ЭПСгл – нерегулярный по структуре, разветвленный гетерогликан, основная цепь которого образована (1→4)- и (1→6)-связанными остатками гексоз, с преобладанием β-гликозидных связей. Об обусловленности биологического действия 1,3;1,6-β-D-глюканов особенностями их структуры сообщалось, например, при исследовании влияния ламинарана и ряда 1,3;1,6-β-D-глюкоолигосахаридов разной Мм и разветвленности на прорастание семян и формирование проростков гречихи [22]. Авторы связывают эффект с наличием большого количества β-1,6-связанных остатков глюкозы в виде разветвлений, а также присутствием 1,6-β-О-гликозидной связи в основной цепи молекул 1,3;1,6-β-D-глюкоолигосахаридов. По данным ряда исследователей, 1,3;1,6-β-D-глюканы способны регулировать процессы метаболизма и проявлять иммуномодулирующие свойства, как у растений, так и у животных [23].

Сельскохозяйственные растения постоянно находятся в условиях экологического стресса из-за болезней и вредителей, бесконтрольного применения пестицидов, переизбытка или недостатка удобрений. В связи с этим важна разработка различных средств фитоиммунорекции на основе природных индукторов

для эффективного контроля иммунного статуса растения для преодоления его дефицитности. Преимущество иммунизации заключается в экологической безопасности, поскольку защита растений основана не на подавлении фитопатогенов как при использовании фунгицидов, а на стимуляции естественных механизмов защиты [24]. Благодаря способности к формированию эндоспор и синтезу различных видов антибиотиков *P. polymyxa* является потенциально коммерчески полезным агентом для биоконтроля. Описываются различные механизмы биоконтроля, например: продукция сидерофоров, гидролитических ферментов, антибиотиков, индуцирование системной резистентности и др. Защитный механизм индукторов устойчивости связан с их участием в генерации H_2O_2 , что приводит к активации генома, перестройке метаболизма растения, направленного на синтез защитных соединений. Способность различных соединений стимулировать образование H_2O_2 в культуре *in vitro* может быть использована для быстрого и эффективного скрининга новых средств защиты растений [25].

Нами был проведен анализ содержания изоферментов пероксидазы в корнях проростков пшеницы при совместном культивировании их в течение 2 сут. с ЭПС₁₄₆₅. В качестве субстратов использовали о-фенилендиамин и гваякол. Эксперименты показали, что ЭПС *P. polymyxa* вызывали увеличение в корнях содержания о-фенилен- и гваяколзависимых пероксидаз в 2 и 1.5 раза соответственно (рисунок).



Соотношение содержания феноловых пероксидаз в корнях проростков пшеницы, обработанных полисахаридсодержащими препаратами: ЭПС *P. polymyxa* 1465 и ЛПС *A. brasilense* 107. Концентрация препаратов – 0.125 мг/мл. Разница между средними величинами вариантов и контроля достоверна для уровня значимости $p < 0.05$



Препараты ЛПС ассоциативных бактерий *A. brasilense* Sp107 (взятые для сравнения) вызывали проявление защитных механизмов растений путем повышения активности анализируемых пероксидаз в 1.8 и 1.5 раза соответственно. Было отмечено также увеличение содержания белка под влиянием ЭПС *P. polymyxa* 1465 и ЛПС *A. brasilense* Sp107 в 4 и 3 раза соответственно. Предполагается, что эти препараты вызывали проявление защитных реакций в растительных клетках, следствием которых оказался синтез различных небелковых и белковых соединений, в том числе и пероксидаз. Возможно, высокая активность препарата ЭПС₁₄₆₅ по отношению к анионным пероксидазам объясняется поверхностной локализацией внеклеточных полисахаридов, придающей им свойства посредников во взаимодействии этих бактерий с другими микро- и макропартнерами. Анализ полученных данных позволил предположить, что ЭПС₁₄₆₅ является индуктором защитных реакций растений, включение которых, вероятно, связано с взаимодействием ЭПС с белковыми рецепторами в плазмалемме растительной клетки. О вовлечении анионной пероксидазы в спектр их защитного действия сообщается в ряде публикаций. К примеру, Яруллиной [25] указывалось, что важным механизмом повышения устойчивости пшеницы к грибным патогенам под влиянием хитоолигосахаридов является индукция экспрессии гена анионной пероксидазы и усиление активности фермента.

Суммируя полученные результаты, можно сделать обоснованное заключение о том, что ЭПС *P. polymyxa* 1465 благодаря позитивному влиянию на развитие проростков пшеницы и активности по отношению к пероксидазам в корнях проростков могут рассматриваться в качестве бактериальных препаратов для индуцирования роста и защитных реакций растений.

Список литературы

1. Kloepper J. W. Plant growth-promoting rhizobacteria as biological control agents // Soil microbial ecology-applications in agricultural and environmental management / ed. F. B. Jr. Metting. N.Y. : Marcel Dekker, 1992. P. 255–274.
2. Mart'inez-Viveros O., Jorquera M. A., Crowley D. E., Gajardo G., Mora M. L. Mechanisms and practical considerations involved in plant growth promotion by rhizobacteria // J. Soil Sci. Plant Nutr. 2010. Vol. 10. P. 293–319.
3. Ash C., Priest F. G., Collins M. C. Molecular identification of rRNA group 3 bacilli using a PCR probe test // Antonie van Leeuwenhoek. 1993. Vol. 64. P. 253–260.
4. Lal S., Tabacchioni S. Ecology and biotechnological potential of *Paenibacillus polymyxa*: a minireview // Indian J. Microbiol. 2009. Vol. 49. P. 2–10.
5. Heulin T., Berge O., Mavingui P., Gouzou L. *Bacillus polymyxa* and *Rahnella aquatilis*, the dominant N₂-fixing bacteria associated with wheat rhizosphere in French soils // Europ. J. Soil Biol. 1994. Vol. 30. P. 35–42.
6. Haggag Wafaa M. Colonization of exopolysaccharide-producing *Paenibacillus polymyxa* on peanut roots for enhancing resistance against crown rot disease // Afr. J. Biotechnol. 2007. Vol. 6. P. 1568–1577.
7. Cakmakci R., Erat M., Erdogan U., Donmez M. F. The influence of plant growth-promoting rhizobacteria on growth and enzyme activities in wheat and spinach plants // J. Plant Nut. Soil. Sci. 2007. Vol. 170. P. 288–295.
8. Kwon Y. S., Lee D. Y., Rakwa R., Baek S.-B., Lee J. H., Kwak Y.-S., Seo J.-S., Chung W. S., Bae D.-W., Kim S. G. Proteomic analyses of the interaction between the plant-growth promoting rhizobacterium *Paenibacillus polymyxa* E681 and *Arabidopsis thaliana* // Proteomics. 2016. Vol. 16. P. 122–135.
9. Тарчевский И. А. Сигнальные системы растений. М. : Наука, 2002. 294 с.
10. Туманова С. Ю. Роль гликопротеинов, гликолипидов в межклеточных взаимодействиях // Биохимия. 1978. Т. 43, № 3. С. 387–398.
11. Стадник Г. И., Калашикова Е. Е., Коннова С. А., Игнатов В. В. Роль поверхностных и внеклеточных соединений бактерии *Xanthomonas campestris* в патогенных взаимоотношениях с растениями капусты // Микробиология. 2001. Т. 70, № 2. С. 270–274.
12. Liang T.-W., Wang S.-L. Recent advances in exopolysaccharides from *Paenibacillus* spp.: production, isolation, structure, and bioactivities // Mar. Drugs. 2015. Vol. 13. P. 1847–1863.
13. Yegorenkova I. V. Exopolysaccharides of *Paenibacillus polymyxa* rhizobacteria in plant–bacterial interactions // Bacteria in agrobiolgy: crop productivity. Vol. 7 / eds. D. K. Maheshwari, M. Saraf, A. Aeron. Berlin : Springer-Verlag, 2013. P. 401–437.
14. Yegorenkova I. V., Tregubova K. V., Matora L. Yu., Burygin G. L., Ignatov V. V. Biofilm formation by *Paenibacillus polymyxa* strains differing in the production and rheological properties of their exopolysaccharides // Curr. Microbiol. 2011. Vol. 62. P. 1554–1559.
15. Yegorenkova I. V., Tregubova K. V., Ignatov V. V. *Paenibacillus polymyxa* rhizobacteria and their synthesized exoglycans in interaction with wheat roots : colonization and root hair deformation // Curr. Microbiol. 2013. Vol. 66. P. 481–486.
16. Егоренкова И. В., Трезубова К. В., Матора Л. Ю., Бурьгин Г. Л., Игнатов В. В. Состав и иммунохимическая характеристика экзополисахаридов ризобактерий *Paenibacillus polymyxa* 1465 // Микробиология. 2008. Т. 77, № 5. С. 623–629.
17. Вестфаль О., Янн К. Бактериальные липополисахариды // Методы химии углеводов / под ред. Н. К. Кочеткова. М. : Мир, 1967. С. 325–332.



18. Бурханова Г. Ф., Яруллина Л. Г., Максимов И. В. Регуляция хитоолигосахаридами защитных реакций растений пшеницы при инфицировании *Viralis sorokiniana* // Физиология растений. 2007. Т. 54, № 1. С. 119–126.
19. Скоупс Р. Методы очистки белков. М.: Мир, 1985. 315 с.
20. Кораблева Н. П., Платонова Т. А. Биохимические аспекты гормональной регуляции покоя и иммунитета растений: (Обзор) // Прикладная биохимическая микробиология. 1995. Т. 31, № 1. С. 103–114.
21. Yegorenkova I. V., Fomina A. A., Tregubova K. V., Konnova S. A., Ignatov V. V. Physical-chemical properties and biological activity of the exopolysaccharides of the rhizobacterium *Paenibacillus polymyxa* 1465 // Sci. conf. boil. active substances: fundamental and applied problems. AR Crimea, Ukraine, May 25–30, 2009. Киев, 2009. P. 267–268.
22. Федорова В. Я., Чайкина Е. Л., Бакунина И. Ю., Анастасюк С. Д., Исаков В. В., Анисимов М. М., Звягинцева Т. Н. Влияние 1,3;1,6-β-D-глюкана и продуктов его ферментативной трансформации на формирование проростков гречихи *Fagopyrum esculentum* Mönch // Химия растительного сырья. 2009. № 3. С. 139–146.
23. Елякова Л. А. Регуляция β-1,3;1,6-глюканами растительного и животного иммунитетов. Энзиматический синтез новых иммуностимуляторов // Вестн. ДВО РАН. 1995. № 2. С. 74–85.
24. Озерцовская О. Л., Васюкова Н. И. При использовании элиситоров для защиты сельскохозяйственных растений необходима осторожность // Прикладная биохимия и микробиология. 2002. № 3. С. 322–325.
25. Яруллина Л. Г. Механизмы индуцирования устойчивости пшеницы к грибным патогенам: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Уфа, 2006.

Образец для цитирования:

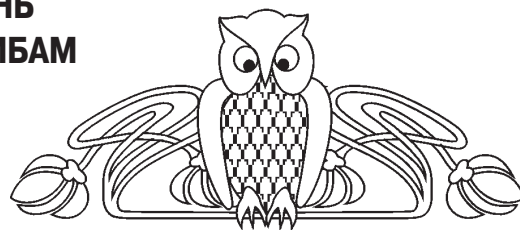
Егоренкова И. В., Трегунова К. В., Коннова С. А., Бугреева Л. В., Игнатов В. В. Влияние экзополисахаридов бактерий *Paenibacillus Polymyxa* 1465 на рост и защитные реакции пшеницы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 414–420. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-414-420.

УДК 579.26

АНТАГОНИСТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БАКТЕРИЙ-АССОЦИАНТОВ ПОБЕГОВ ЯБЛОНЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ФИТОПАТОГЕННЫМ ГРИБАМ

Х. Мохамед, А. М. Петерсон, Г. С. Ткаченко

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru



Исследована микробная ассоциация поверхности и внутренней среды побегов яблонь сортов Голден Делишес, Уэлси и Беркутовское с признаками поражения микозами. Выделено 195 штаммов эпифитных и эндофитных бактерий, из которых 8 штаммов обладали выраженной антагонистической активностью по отношению к фитопатогенным грибам *Alternaria alternaria*, *Aspergillus tubiengensis*, *Fusarium incarnatum equiseti*, *Fusarium tricinctum* и *Phoma fungicola*, изолированным с этих же побегов. Штаммы-антагонисты идентифицированы как *Bacillus amyloliquefaciens* SA77, *B. badius* SA68, *B. gibsonii* SA104, *B. methyloprophicus* SA94, *B. pumilus* SA171, *B. simplex* SA101, *Brevibacterium halotolerans* SA87 и *Pantoea agglomerans* SA108. Изучены биологические свойства бактерий-антагонистов.

Ключевые слова: побеги яблони, фитопатогенные грибы, бактерии-антагонисты.

Antagonistic Activity of Bacterial Association of Apple Shoots Against Phytopathogenic Fungi

H. Mohamed, A. M. Peterson, G. S. Tkachenko

Microbial associations on surfaces and internal environment on shoots of apple sorts Golden Delicious, Wealthy and Berkutovka

with symptoms of fungal infections were studied. 195 strains of epiphytic and endophytic bacteria, of which 8 strains had marked antagonistic activity against phytopathogenic fungi *Alternaria alternaria*, *Aspergillus tubiengensis*, *Fusarium incarnatum equiseti*, *Fusarium tricinctum* and *Phoma fungicola* were isolated. Antagonistic bacterial strains are identified as *Bacillus amyloliquefaciens* SA77, *B. badius* SA68, *B. gibsonii* SA104, *B. methyloprophicus* SA94, *B. pumilus* SA171, *B. simplex* SA101, *Brevibacterium halotolerans* SA87 and *Pantoea agglomerans* (SA108). Biological properties of antagonistic bacteria were studied.

Key words: apple shoots, phytopathogenic fungi, antagonistic bacteria.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-420-425

Введение

Яблони – наиболее возделываемая древесная культура, которая широко выращивается почти во всей области умеренного климата в Северном и Южном полушариях [1]. В последнее время субтропические и тропические зоны также стали



входить в области выращивания данной культуры [2]. Во всех климатических зонах существенный ущерб садоводству наносят фитопатогенные микроорганизмы, прежде всего грибы, вызывающие повреждения как самих деревьев, так и плодов.

В настоящее время химические препараты остаются основным средством борьбы с микозами [3, 4]. Однако применение химических средств защиты растений имеет ряд негативных последствий, важнейшие из которых – появление резистентных штаммов патогенов и загрязнение окружающей среды. В связи с этим в последние годы растёт спрос на биологические средства защиты растений, основанные на антагонистической активности некоторых микроорганизмов-ассоциантов растений по отношению к фитопатогенам [5, 6]. Чаще всего антагонисты действуют на своих конкурентов продуктами метаболизма (аллелопатия), в том числе антибиотиками, или вытесняют конкурентов с помощью более интенсивного размножения или первичного использования пищи [7].

Наибольшее внимание в литературе сосредоточено на использовании в защите растений бактерий, принадлежащих к родам *Pseudomonas*, *Erwinia* [8–12], *Bacillus* [13, 14].

Биологические методы борьбы применяются и в отношении возбудителей болезней яблонь. Выявлено большое количество штаммов бактерий, проявляющих антагонистическую активность по отношению к *Erwinia amylovora* – возбудителю бактериального ожога яблонь. Уже налажен выпуск препаратов на основе *Pseudomonas fluorescens* A506 [15], *Pantoea vagans* C9-1 [16], *P. agglomerans* E325 [17], *P. agglomerans* P10c [18], *Bacillus subtilis* QST713 [19] и *B. subtilis* BD170 [20]. Есть положительный опыт и в применении биопрепаратов для борьбы с микозами яблонь. Так, показана эффективность использования биопрепаратов бациллин (на основе *Bacillus licheniformis* Б-5), вермикул (Penicillium *vermiculatum* РК-С), веррукозин (*P. verrucosum* var. *cyclopium* PV-3), фуникулозум (*P. funiculosum* PF-1) и хетомин (*Chaetotium olivaceum* ХК-1-4) при поражениях яблонь паршой и мучнистой росой [21]. Однако микроорганизмы, использованные в данных биопрепаратах, изначально были изолированы не с побегов яблонь и, следовательно, плохо адаптированы к существующим там специфическим условиям обитания.

В связи с этим целью данной работы стало выявление фунгицидной активности бактерий-ассоциантов побегов яблонь по отношению к возбудителям микозов этой культуры.

Материал и методы

Исследования проводились в 2014–2015 гг. на территории Саратовской области. Объектами микробиологических исследований послужили побеги яблонь сортов Голден Делишес, Уэлси и Беркутовское с признаками поражения побегов микозами (растрескивание и почернение коры). Материал для исследований отбирали в восьми районах Саратовской области: Балашовском, Аткарском, Саратовском, Базарно-Карабулакском, Энгельском, Пугачевском, Дергачевском и Перелюбском. Всего было исследовано 560 проб побегов яблонь.

Микробиологические исследования побегов проводили по методике, описанной ранее [22]. Для оценки количественного содержания бактерий-антагонистов на побегах яблонь делали перерасчёт содержания микроорганизмов на 1 см² поверхности побега и на 1 г внутренних тканей побегов.

Видовую принадлежность выделенных фитопатогенных грибов и штаммов бактерий-антагонистов подтверждали путем выявления видоспецифичных участков рибосомальных РНК методом ПЦР в Институте фармацевтической биологии и биотехнологии (г. Дюсельдорф, Германия) и в лаборатории микологии и фитопатологии Всероссийского института защиты растений (г. Санкт-Петербург, Россия).

Фунгицидная активность изучалась у штаммов, которые при первичном посеве проявили антагонистическую активность по отношению к какому-либо грибу. Культуры бактерий-антагонистов засеивали газоном на ГРМ-агар, культивировали при 28°C в течение двух суток. Культуры грибов засеивали аналогичным образом на среду PDA, культивировали при 28°C в течение пяти суток. Затем из полученных газонов вырезали диски диаметром 5 мм и накладывали их на чашку Петри со средой PDA. На каждую чашку накладывали один диск с культурой бактерии-антагониста и один диск с культурой тестируемого гриба. Расстояние между дисками составляло 6 см. Чашки с дисками культивировали при 28°C в течение семи суток. Микробные взаимодействия оценивали по наличию зоны ингибирования роста гриба.

Лецитиназная, плазмокоагулязная, гемолитическая, целлюлолитическая и пектолитическая активность бактерий-антагонистов изучалась по стандартным методикам [23, 24].

Для выявления возможного негативного воздействия штаммов-антагонистов на вегетативные органы растений были проведены биопробы на листьях яблонь. Из суточных культур



штаммов бактерий-антагонистов по стандарту мутности готовили взвесь в физиологическом растворе концентрацией 10^9 м.к./мл. На нижней стороне листьев яблонь сорта Уэлси делали надрез центральной жилки длиной 2–3 мм и в него бактериологической петлёй вносили приготовленную взвесь. Нанесение бактериальных взвесей проводили в утренние часы в сухую погоду. Каждый штамм наносился на 5 листьев. В качестве контроля в аналогичные надрезы вносили стерильный физиологический раствор.

Результаты и их обсуждение

В результате проведённых исследований с побегов яблонь выделено 195 штаммов эпифитных и эндофитных бактерий, из которых 8 штаммов обладали выраженной антагонистической активностью по отношению к фитопатогенным грибам *Alternaria alternaria*, *Aspergillus tubiengensis*, *Fusarium Incarnatum equiseti*, *Fusarium tricinctum* и *Phoma fungicola*, изолированным с этих же побегов. Штаммы-антагонисты идентифицированы как *Bacillus amyloliquefaciens* (SA77), *B. badius* (SA68), *B. gibsonii* (SA104),

B. methyloprophicus (SA94), *B. pumilus* (SA171), *B. simplex* (SA101), *Brevibacterium halotolerans* (SA87) и *Pantoea agglomerans* (SA108).

Все штаммы-антагонисты были выделены с побегов яблонь, произрастающих в окрестностях г. Саратова (заброшенные сады бывшего Саратовского опытно-производственного хозяйства) в период с апреля по июль 2014 г. Выделение бактерий-антагонистов преимущественно из данного садового массива связано с тем, что деревья были сильно поражены микозами. Однако в сезон 2015 г. бактерии-антагонисты с побегов этих же яблонь не выделялись. 3 штамма являлись эпифитами, т.е. были изолированы с поверхности побегов, а 5 штаммов – эндофитами, выделенными из внутренних тканей побегов после тщательной стерилизации их поверхности (табл. 1). Все штаммы были хорошо адаптированы к обитанию на поверхности или во внутренней среде побегов яблонь, о чём свидетельствуют высокие количественные показатели содержания их в растительном организме (10^5 – 10^6 КОЕ/см² на поверхности побегов и 10^6 КОЕ/г во внутренней среде).

Таблица 1

Экологические характеристики штаммов бактерий-антагонистов

Штамм	Объект выделения	Экологическая ниша	Колич. содержание
<i>Bacillus methyloprophicus</i> SA 94	Побеги яблони сорта Уэлси	Эпифит	10^5 КОЕ/см ²
<i>B. badius</i> SA68			10^6 КОЕ/см ²
<i>B. pumilus</i> SA171			
<i>B. amyloliquefaciens</i> SA77	Побеги яблони сорта Беркутовское	Эндофит	10^6 КОЕ/г
<i>B. gibsonii</i> SA104			
<i>B. simplex</i> (SA101)			
<i>Brevibacterium halotolerans</i> SA87			
<i>Pantoea agglomerans</i> SA108			

Наиболее широкий спектр антагонистической активности был выявлен у штамма *Bacillus amyloliquefaciens* SA77, который подавлял рост 4 видов фитопатогенных грибов из пяти (табл. 2). По три вида фитопатогенов подавляли

B. methyloprophicus SA94, *B. pumilus* SA171 и *Brevibacterium halotolerans* SA87. Остальные штаммы бактерий-антагонистов обладали фунгицидной активностью по отношению к 1–2 видам грибов.

Таблица 2

Антагонистическая активность бактерий-ассоциантов побегов яблонь по отношению к фитопатогенным грибам

Микроорганизмы	Фитопатогенные грибы				
	<i>Alternaria alternaria</i>	<i>Aspergillus tubiengensis</i>	<i>Fusarium incarnatum equiseti</i>	<i>Fusarium tricinctum</i>	<i>Phoma fungicola</i>
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> SA77	+	+	-	+	+
<i>B. badius</i> SA68	-	-	+	+	-
<i>B. gibsonii</i> SA104	+	-	-	-	-
<i>B. methyloprophicus</i> SA94	+	+	-	-	+
<i>B. pumilus</i> SA171	+	+	-	-	+
<i>B. simplex</i> SA101	-	-	+	+	-
<i>Brevibacterium halotolerans</i> SA87	-	+	+	+	-
<i>Pantoea agglomerans</i> SA108	-	+	-	-	-

Примечание. + наличие антагонистической активности, – отсутствие антагонистической активности.



Ни один штамм бактерий не подавлял рост всех выделенных фитопатогенных грибов, и ни один фитопатогенный гриб не был чувствителен к воздействию всех бактерий-антагонистов.

В связи с тем что данные штаммы бактерий-ассоциантов в перспективе могут быть использованы как основа для создания микробного фунгицида, представляло интерес определение у них факторов патогенности для растений, животных и человека.

Оказалось, что лецитиназной и плазмокоагуляционной активностью данные штаммы не обладали, гемолитической активностью обладали

B. methyloprophicus SA94, *B. pumilus* SA171 и *B. simplex* SA101 (табл. 3). Для бацилл характерна способность к синтезу гемолизина. Так, гемолизины обнаружены у *B. cereus*, *B. thuringiensis*, *B. subtilis*, широко используемых в биотехнологических производствах [25, 26]. Наличие у бацилл гемолитической активности при отсутствии других факторов патогенности ещё не является показателем их патогенности для животных и человека, так как гемолитические представители данного рода повсеместно встречаются в почве, воде, в составе нормальной микрофлоры людей и животных [27].

Таблица 3

Выявление факторов патогенности у штаммов бактерий-антагонистов

Штамм	Факторы патогенности		
	Лецитиназа	Плазмокоагулаза	Гемолизины
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> SA77	–	–	–
<i>B. badius</i> SA68	–	–	–
<i>B. gibsonii</i> SA104	–	–	–
<i>B. methyloprophicus</i> SA94	–	–	+
<i>B. pumilus</i> SA171	–	–	+
<i>B. simplex</i> SA101	–	–	+
<i>Brevibacterium halotolerans</i> SA87	–	–	–
<i>Pantoea agglomerans</i> SA108	–	–	–

Примечание. + положительная реакция; – отрицательная реакция.

При определении факторов фитопатогенности установлено, что большая часть штаммов была способна к мацерации тканей некоторых тест-растений, но ни один штамм не обладал ярко выраженной мацерирующей активностью, которая проявлялась бы по отношению ко всем тестируемым растительным тканям. Целлюло-

литических ферментов у исследуемых штаммов не выявлено (табл. 4).

При нанесении на листовую пластинку яблони сорта Уэлси бактериальных взвесей (10^9 м.к./мл) через неделю в месте надреза жилки регистрировалась небольшая зона некроза, не отличающаяся от контроля.

Таблица 4

Выявление факторов фитопатогенности у штаммов бактерий-антагонистов

Штамм	Факторы фитопатогенности			
	Способность к мацерации тканей			Целлюлолитическая активность
	Картофеля	Свёклы	Моркови	
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i> SA77	–	–	–	–
<i>B. badius</i> SA68	+	–	–	–
<i>B. gibsonii</i> SA104	–	+	–	–
<i>Bacillus methyloprophicus</i> SA94	+	+	–	–
<i>Bacillus pumilus</i> SA171	–	+	–	–
<i>B. simplex</i> SA101	–	+	–	–
<i>Brevibacterium halotolerans</i> SA87	+	+	+	–
<i>Pantoea agglomerans</i> SA108	–	–	–	–

Таким образом, ни один из штаммов бактерий-антагонистов не проявил фитопатогенных свойств по отношению к заражённому растению.

При разработке биопрепарата для борьбы с данным комплексом фитопатогенных грибов целесообразно сочетать несколько видов бак-



терий-антагонистов, поскольку ни один из них не обладал способностью подавлять рост всех видов фитопатогенных грибов, обнаруженных на побегах яблони.

Наиболее целесообразно сочетать *B. amylo-liquefaciens* SA77, обладающий наиболее широким спектром антагонистической активности, с *B. badius* SA68, *B. simplex* SA101 или *Brevibacterium halotolerans* SA87, которые активно подавляли рост обоих видов *Fusarium*.

Список литературы

1. Brown S. Apple // Fruit Breeding, Handbook of Plant Breeding / eds. M. L. Badenes, D. H. Byrne. Philadelphia : Springer Science Business Media, 2012. P. 329–367.
2. Karakurt H., Aslantas R. Effects of some plant growth promoting rhizobacteria (PGPR) strains on plant growth and leaf nutrient content of apple // J. of Fruit and Ornamental Plant Res. 2010. Vol. 18. P. 101–110.
3. Imre J. H. Fungal Disease Management in Environmentally Friendly Apple Production // Sustain. Agricult. Rev. 2009. Vol. 2. P. 219–292.
4. Jonsson A., Nybom H., Rumpunen K. Fungal Disease and Fruit Quality in an Apple Orchard Converted from Integrated Production to Organic Production // J. of Sustain. Agricult. 2010. Vol. 34. P. 15–37.
5. Zhenzhen Z., Qiushuo W., Kaimei W., Kemp B., Changhong L., Yucheng G. Study of the antifungal activity of *Bacillus vallismortis* ZZ185 in vitro and identification of its antifungal components // Biores. Techn. J. 2010. Vol. 101. P. 292–297.
6. Li H., Guoying Z., Lili L., Junang L. Isolation and identification of endophytic bacteria antagonistic to *Camellia oleifera* anthracnose // Afric. J. of Microbiol. Res. 2009. Vol. 3. P. 315–318.
7. Shazia S., Zaki A. S., Iqbal A. Evaluation of fluorescent *Pseudomonads* and *Bacillus* isolates for the biocontrol of a wilt disease complex of pigeonpea // World J. of Microbiol. and Biotechnol. 2005. Vol. 21, №. 5. P. 729–732.
8. Braun-Kiewnick A., Jacobsen B. J., Sands D. C. Biological control of *Pseudomonas syringae* pv *syringae*, the causal agent of basal kernel blight of barley, by antagonistic *Pantoea agglomerans* // Phytopathology. 2000. Vol. 90. P. 368–375.
9. Cartwright D. K., Chilton W. S., Benson D. M. Pyrrolnitrin and phenazine production by *Pseudomonas cepacia* strain 5.5b, a biocontrol agent of *Rhizoctonia solani* // Appl. Microbiol. and Biotechnol. 1995. Vol. 43. P. 211–216.
10. Costa E. N., Teixido J., Usall E., Atarés I. Production of the biocontrol agent *Pantoea agglomerans* strain CPA-2 using commercial products and by-products // Appl. Microbiol. and Biotechnol. 2001. Vol. 56. P. 367–371.
11. Shoda M. Bacterial control of plant diseases // J. of Biosci. and Bioengin. 2000. Vol. 89. P. 515–521.
12. Slininger P. J., Burkhead K. D., Schihsler D. A., Bothats R. J. Isolation, identification and accumulation of 2-acetamidophenol in liquid cultures of the wheat take-all biocontrol agent *Pseudomonas fluorescens* 2–79 // Appl. Microbiol. and Biotechnol. 2000. Vol. 54. P. 376–381.
13. Ikotun T., Adekunle F. Inhibition of growth of some plant pathogenic fungi by antagonistic microorganisms isolated from the soil // J. of Basic Microbiol. 1990. Vol. 30. P. 95–108.
14. Thomashow L. S., Weller D. M. Application of *Fluorescent Pseudomonas* to control root diseases of wheat and some mechanisms of disease suppression // Biological control of soil-borne plant pathogens / ed. D. Hornby. Wallingford, UK : C.A.B. International, 1990. P. 109–122.
15. Wilson M., Lindow S. E. Interaction between the biological control agent *Pseudomonas fluorescens* A506 and *Erwinia amylovora* in pear blossoms // Phytopathology. 1993. Vol. 83. P. 117–123.
16. Smits T. H. M., Rezzonico F., Kamber T., Goesmann A., Ishimaru C. A., Stockwell V. O. Complete genome sequence of *Pantoea vagans* plant-beneficial strain C9-1 // J. of Bacteriol. 2010. Vol. 192. P. 6486–6487.
17. Pusey P. L. Crab apple blossoms as a model for research on biological control of fire blight // Phytopathology. 1997. Vol. 87. P. 1096–1102.
18. Vanneste J. L. Fire Blight; the Disease and its Causative Agent *Erwinia amylovora*. L. : CAB International, 2000. 236 p.
19. Aldwinckle H. S., Bhaskara M. V., Reddy J., Norelli L. Evaluation of control of fire blight infection of apple blossoms and shoots with SAR inducers, biological agents, a growth regulator, copper compounds, and other materials // Acta Horticulturae. 2002. Vol. 590. P. 325–331.
20. Broggini-Schärer G. A. L., Duffy B., Holliger E., Schärer H. J., Gessler C., Patocchi A. Detection of the fire blight biocontrol agent *Bacillus subtilis* BD170 (Biopro®) in a Swiss apple orchard // Europ. J. of Plant Pathol. 2005. Vol. 111. P. 93–100.
21. Якуба Г. В., Маслиенко Л. В., Гусин Д. Н. Оперативный контроль микозов яблони на основе микробиологических препаратов // Науч. тр. ГНУ СКЗНИИСиВ. 2013. Т. 2. С. 53–61.
22. Мохамед Х., Петерсон А. М., Козлова А. В. Ассоциативные микроорганизмы побегов яблони (*Malus p. Mill*, 1754) в Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 80–84.
23. Непрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. Практикум по микробиологии. М. : Академия, 2005. 608 с.
24. Желдакова П. А., Мямин В. Е. Фитопатогенные микроорганизмы. Минск : БГУ, 2006. 246 с.
25. Honda T., Shiba A., Seo S., Yamamoto J., Matsuyama J., Miwatani T. Identity of hemolysins produced by *Bacillus thuringiensis* and *Bacillus cereus* // FEMS Microbiol. Lett. 1991. № 63. P. 205–209.
26. Liu J., Fang C., Jiang Y., Yan R. Characterization of a hemolysin gene *ytjA* from *Bacillus subtilis* // Curr Microbiol. 2009. Vol. 58, № 6. P. 642–647.



27. Андреева И. С., Пилипенко А. С., Пучкова Л. И., Емельянова Е. К., Репин В. Е., Молодин В. И. Фенотипические и геномные признаки микроорганизмов,

изолированных при раскопках мерзлотных курганов Пазырыкской культуры Олон-Курин-Гол // Междунар. науч.-исслед. журн. 2013. Вып. 7. С. 64–70.

Образец для цитирования:

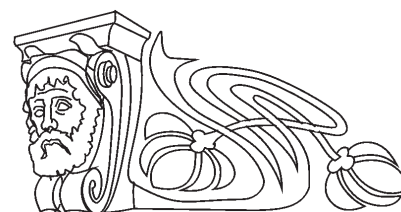
Мохамед Х., Петерсон А. М., Ткаченко Г. С. Антагонистическая активность бактерий-ассоциантов побегов яблонь по отношению к фитопатогенным грибам // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 420–425. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-420-425.

УДК 581.331

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЖЕНСКОГО ГАМЕТОФИТА ДВУХ МУТАНТНЫХ ЛИНИЙ *NICOTIANA TABACUM* L.

И. В. Парфирова, Л. П. Лобанова, А. Ю. Колесова

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: lobanova-lp@yandex.ru



Проведено исследование зародышевых мешков двух мутантных линий *Nicotiana tabacum* L. Установлено, что обе линии характеризуются нарушениями в ходе развития женского гаметофита. Мутация у линии М-3 подавляет митотическую активность ядер и заложение клеточных перегородок в зародышевых мешках, вследствие чего возникают малоядерные ценоцитные и клеточные гаметофиты. У растений линии М-2 доминируют клеточные зародышевые мешки с увеличенным числом клеток и ядер, что обусловлено увеличением числа митозов на стадии гаметофитогенеза. Обе линии могут использоваться для изучения генетического контроля и механизмов развития зародышевых мешков.

Ключевые слова: *Nicotiana tabacum* L., гаметофитные мутации, зародышевый мешок.

The Female Gametophyte Structure Features of Two *Nicotiana Tabacum* L. Mutant Lines

I. V. Parfirova, L. P. Lobanova, A. Yu. Kolesova

The embryo sacs structure in the two mutant lines of *Nicotiana tabacum* L. was investigated. The various disturbances in the megagametophyte structure were detected. In the M-3 line the gametophyte mutation suppresses the nucleus mitotic activity and cell walls initiation in embryo sacs. These disturbances lead to the formation of low-nuclear coenocytic or cellular gametophytes. In M-2 line the cellular gametophytes with increased number of cells and nucleus was dominated. The reason of this phenomenon is an increase of mitosis number during a gametophytogenesis. Tested lines can be used as the model for investigation of embryo sacs development mechanisms and its genetic control.

Key words: *Nicotiana tabacum* L., gametophyte mutations, embryo sac.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-425-428

Введение

Познание особенностей генетической регуляции размножения растений является одним из фундаментальных направлений современной

биологии. Женский гаметофит, или зародышевый мешок (ЗМ), является ключевым элементом системы размножения растений, в котором происходят процессы оплодотворения, развития зародыша и эндосперма. Осуществление этих событий и судьба следующего поколения зависят от структурно-функциональной организации ЗМ. Анализ гаметофитных мутаций позволяет выделить ключевые цитологические события, определяющие структуру зрелого ЗМ [1, 2].

Коллекция *Nicotiana tabacum* L. отдела генетики и цитологии Ботанического сада СГУ содержит уникальные мутанты, которые были получены Н. Х. Еналеевой с использованием методов культуры изолированных пыльников и рентгеновского облучения [3, 4]. Полученные мутантные линии характеризовались нарушениями развития женского гаметофита и, как следствие, изменением его структуры. У разных мутантных линий преобладали зрелые зародышевые мешки с характерным фенотипом. Некоторые мутанты четко отличались друг от друга образованием ЗМ с контрастными признаками: уменьшенным или увеличенным числом клеток и ядер, ценоцитным или клеточным состоянием, моно- или биполярностью. Данные линии являются носителями мутаций, влияющих на разные цитологические процессы формирования ЗМ (число митозов, цитокинез, поляризацию), могут использоваться для изучения генетического контроля развития женского гаметофита.

Исследования полученных мутантных линий табака были начаты еще в 1992 г. Н. Х. Енале-



евои и продолжены другими [3, 5–7]. Однако до сих пор данные о стабильности и фенотипическом проявлении мутаций у некоторых линий недостаточны, а генетический механизм мутации выявлен только для линии БГ-141.4. Цель настоящей работы заключалась в исследовании диапазона изменчивости ЗМ у двух мутантных линий табака и выявлении специфики вариаций гаметофитов в зависимости от генотипа.

Материал и методы

Объектом исследования послужили мутантные линии табака М-2 и М-3. Линии были выделены в потомстве реституционных диплоидов, полученных с использованием рентгеновского облучения пыльников сортов Самсун 959 и Белолест. Всего было проанализировано 4 растения линии М-2 и 8 растений линии М-3. У каждого растения исследовалось по 100 ЗМ. В качестве контроля использовалась гомозотная линия

гаплоидного происхождения БГ-6, характеризующаяся высокой константностью в проявлении цитологических признаков ЗМ. Препараты для анализа зрелых ЗМ готовили методом ферментативной мацерации семязачатков до клеточной суспензии с последующей окраской ацетокармином [5].

Результаты и их обсуждение

Все изученные ЗМ были разделены на две основные группы: нормальные и аномальные. ЗМ табака нормального строения представляют собой 8-ядерную, 7-клеточную биполярную структуру, включающую 3-клеточный яйцевой аппарат, центральную клетку и 3 антиподы (рис. 1, а). Аномальными являются ЗМ с нарушением типичного плана строения. Эта группа включает множество морфологических вариантов, основными критериями которых является число ядер и наличие или отсутствие клеточных перегородок (см. рис. 1, б–д).

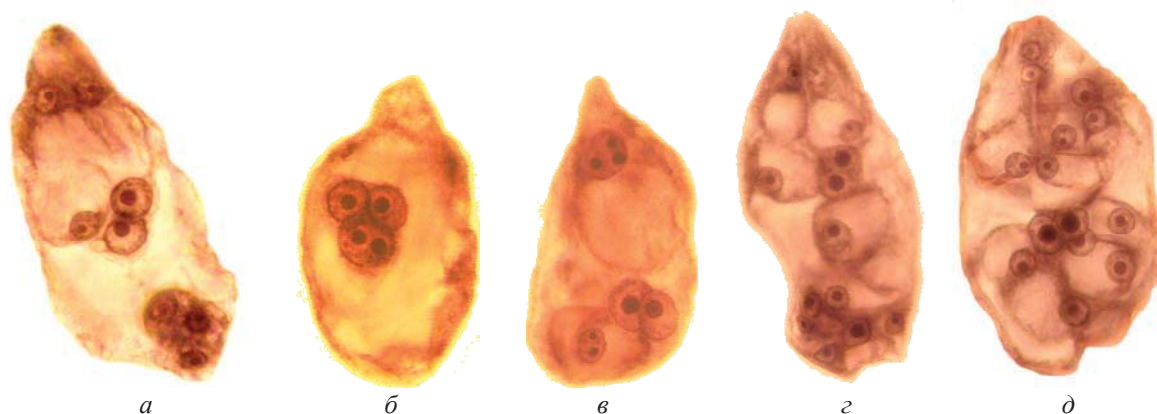


Рис. 1. Зародышевые мешки линий БГ-6, М2 и М3: а – нормального строения; б – ценоцитный 3-ядерный; в – клеточный 4-ядерный; з, д – многоклеточные биполярные с дополнительными клетками в яйцевом и антиподальном аппаратах. Увеличение $\times 400$

В результате цитоэмбриологического анализа было показано, что у растений контрольной линии БГ-6 формируется от 1,4 до 2,4% ЗМ аномального строения. У мутантных линий количество ЗМ аномального строения резко увеличивается и в среднем составляет у линии М-2 42%, а у линии М-3 – 88,4% (табл. 1). Установлено, что все три линии достоверно различаются по

количеству ЗМ аномального строения. Изменчивость исследованных растений по содержанию аномальных гаметофитов была невысокой у контрольной линии и мутантной М-3. Наибольшая вариабельность зарегистрирована у линии М-2. На это указывает и размах изменчивости, и значение коэффициента вариации, который в этом варианте равен 28,8%.

Таблица 1

Частота зародышевых мешков аномального строения у трех линий табака

Линия	Выборка растений	Аномальные зародышевые мешки, %		Коэффициент вариации (V), %
		$x \pm m$	lim	
БГ-6	5	$1,8 \pm 0,2$	1,4 – 2,4	10,2
М-2	4	$42,0 \pm 6,0^*$	26,0 – 54,0	28,8
М-3	8	$88,4 \pm 1,3^*$	83,0 – 90,0	4,2

Примечание. *Различия с линией БГ-6 достоверны на уровне значимости 0,001.



Для характеристики особенностей строения аномальных ЗМ использовали два основных критерия: количество ядер и наличие клеточных перегородок. Обнаружено, что исследованные линии четко различаются по данным критериям

и, следовательно, по качественному составу обнаруженных аномалий (табл. 2). Причем различия доминирующих классов аномальных ЗМ между обеими мутантными линиями и линией БГ-6 были достоверны при высоком уровне значимости 0,001.

Таблица 2

Соотношение типов аномальных зародышевых мешков у трех линий табака

Линия	Число проанализированных ЗМ	ЗМ с числом ядер, %					
		менее 8		8		более 8	
		ценоцитные	клеточные	ценоцитные	клеточные	ценоцитные	клеточные
БГ-6	1000	0,7	0,2	0	0,8	0	0,1
М-2	400	2,0	0	0	0,5	0	39,5*
М-3	800	62,3*	25,2*	0	0,1	0	0,8

Примечание. *Различия с линией БГ-6 достоверны на уровне значимости 0,001.

У линии М-3 наблюдается сокращение числа митозов при развитии ЗМ с трех в норме до одного-двух и подавление заложения клеточных перегородок. Поэтому у данной линии преобладали 2–4-ядерные ценоцитные ЗМ, количество которых в среднем составило 62,3% (см. рис. 1, б). Вторым по встречаемости классом были клеточные ЗМ с уменьшенным числом ядер (25,2%) (см. рис. 1, в). Количество ЗМ с числом ядер равным 8 и более не превышало 1%. У разных растений линии М-3 от 40 до 61% аномальных ЗМ содержали увеличенные ядра с дополнительными ядрышками, что свидетельствует о нарушениях при прохождении митозов или замене митотических делений эндомитозами. Вследствие этого в ЗМ мутанта М-3 возможно появления ядер разного уровня ploидности и с разным числом хромосом.

У линии М-2 при развитии ЗМ происходит стимуляция дополнительных митотических делений, что приводит к доминированию среди аномальных гаметофитов многоядерных клеточных ЗМ (см. рис. 1, з, д). В основном это биполярные ЗМ с числом ядер от 9 до 16, реже мультиполярные с беспорядочным расположением ядер в мешке. Важной особенностью таких ЗМ является увеличение числа клеток в яйцевом аппарате, морфологически сходных с яйцеклеткой, и числа полярных ядер.

Митотическая активность при развитии женского гаметофита является важным условием для формирования его нормальной или аномальной структуры. Обобщенные данные соотношения малоядерных и многоядерных ЗМ у мутантных линий наглядно отражают специфику вариаций аномальных гаметофитов по признаку «число ядер» в зависимости от генотипа (рис. 2).

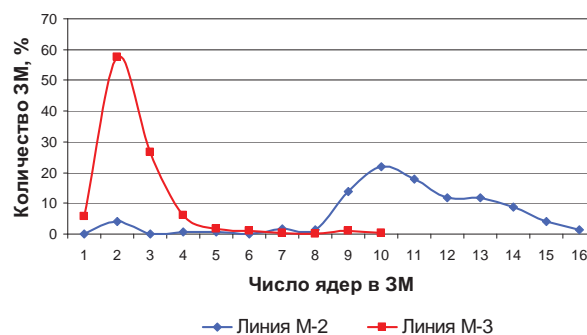


Рис. 2. Распределение аномальных ЗМ по числу ядер у линий М-2 и М-3

Полученные данные свидетельствуют, что изученные линии являются носителями гаметофитных мутаций, участвующих в контроле митотической активности ядер ЗМ. Мутация у линии М-3 подавляет митотические деления в ЗМ, а мутация у линии М-2, напротив, стимулирует деления. Данные мутации также влияют на процессы клеткообразования, поляризации и дифференциации клеток ЗМ. Нарушения в ходе основных цитологических событий развития ЗМ у мутантов М-2 и М-3 могут быть связаны с аномальным прохождением мейоза, как это было показано для мутантной линии табака БГ-141.4 [5]. Линии М-2 и М-3 могут служить модельными объектами для изучения генетического контроля и механизмов развития зародышевых мешков, также возможно их использование в прикладных целях. Особый интерес представляет мутация у линии М-2, вызывающая образование многоядерных ЗМ, поскольку наличие дополнительных клеток в яйцевом аппарате является предпосылкой для возникновения полиэмбрионов и гаплоидов.



Список литературы

1. *Drews G. N., Lee D., Christensen C. A.* Genetic Analysis of Female Gametophyte Development and Function // *Plant Cell*. 1998. Vol. 10. P. 5–17.
2. *Yadegari R., Drews G. N.* Female gametophyte development // *Plant Cell*. 2004. Vol. 16. P. 133–141.
3. *Enaleeva N. Kh.* Experimental production of gametophyte mutants // *Proc. of the XI Intern. symp. «Embryology and seed reproduction»*. St.-Petersburg, 1992. P. 143–144.
4. *Enaleeva H. X.* Внутривидовая изменчивость зародышевых мешков покрытосеменных растений : Теоретические и прикладные аспекты на примере *Nicotiana tabacum* L. : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Саратов, 2000. 350 с.
5. *Колесова А. Ю.* Цитологический и генетический механизмы редукции числа элементов в зародышевых мешках гаметофитного мутанта *Nicotiana tabacum* L. : автореф. дис. ... канд. биол. наук. СПб., 2000. 19 с.
6. *Николаева Н. Ю., Колесова А. Ю.* Характеристика женского гаметофита мутанта *Nicotiana tabacum* L. с увеличенным числом элементов в зародышевых мешках // *Бюл. Бот. сада Сарат. гос. ун-та*. 2006. № 5. С. 343–348.
7. *Enaleeva H. X., Тырнов В. С., Хохлов С. С.* Выделение зародышевых мешков покрытосеменных растений путем мацерации тканей // *Цитология и генетика*. 1972. Т. 6, № 5. С. 439–441.

Образец для цитирования:

Парфирова И. В., Лобанова Л. П., Колесова А. Ю. Особенности строения женского гаметофита двух мутантных линий *Nicotiana tabacum* L. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 425–428. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-425-428.

УДК 595.76; 595.796; 59.087; 57.024

АКУСТИЧЕСКИЕ СИГНАЛЫ ПРИ КОММУНИКАЦИИ МУРАВЬЁВ РОДА *FORMICA* (HYMENOPTERA: FORMICIDAE) И ЖУКОВ РОДА *SCYDMAENUS* (COLEOPTERA: STAPHYLINIDAE)

Е. Ю. Рига, В. В. Аникин

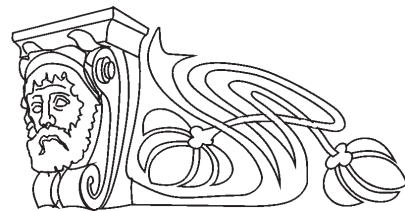
Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: vasanikin@gmail.com

В статье приведены данные по классификации и кластеризации акустических сигналов при коммуникации мирмекофильных жесткокрылых (*Scydmaenus hellwigii*) с муравьями (*Formica rufa*). Впервые для представителей этих видов с помощью кластерного анализа было выявлено четыре кластера, каждому из которых соответствует своя команда от жука к муравью. Для каждой команды были определены специфические диапазоны доминирующих частот и диапазоны средних амплитуд (значения параметров R). **Ключевые слова:** жуки-мирмекофилы, муравьи, коммуникация, математическая кластеризация, математическая классификация.

Acoustic Communication Signals between Ants of the Genus *Formica* (Hymenoptera: Formicidae) and Myrmecophilous Beetles of the Genus *Scydmaenus* (Coleoptera: Staphylinidae)

E. Yu. RIGA, V. V. ANIKIN

In the article was given the mathematical approaches to classification and clustering of data of acoustic signals in communication between myrmecophilic beetles (*Scydmaenus hellwigii*) and ants (*Formica rufa*). For the first time for these species were used a cluster analysis which revealed four clusters, each of them has its own command from the



beetle to the ant. Each command was defined by specific ranges of dominant frequencies and a range of medium amplitudes (the values of the parameters R).

Key words: myrmecophilous beetles, ants, communication, mathematical clustering, mathematical classification.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-428-433

Введение

Муравейник – это сложный организм, взаимодействие внутри которого происходит благодаря химическому и акустическому сигналам. Существуют виды муравьёв и других беспозвоночных, которые, взаимодействуя друг с другом, образуют особые симбиотические отношения. Данный тип отношений получил название «мирмекофилия». Такие представители, как гусеницы бабочек рода *Maculinea* (сем. Lycaenidae), жуки рода *Lomechusa* (сем. Staphylinidae) – типичные обитатели муравейников [1, 2]. Успех их выживания заключается в том, что они научились подражать химическому сигналу



муравьёв. Акустический сигнал имитировать намного сложнее, но всё же насекомым это удалось сделать. В частности, примером таких групп являются мирмекофильные жесткокрылые из семейства Staphylinidae.

Актуальность данной работы обусловлена недостаточной изученностью биоакустических сигналов муравьёв и мирмекофильных жесткокрылых при их совместном существовании. Объектами исследуемой работы являются мирмекофильные жесткокрылые *Scydmaenus helwigii* Herbst, 1792, обитающие в симбиозе с муравьями *Formica rufa* Linnaeus, 1761.

Цели и задачи

Тема настоящего исследования – установление параметров звуковых сигналов коммуникации между муравьями и мирмекофильными жесткокрылыми. Новизна исследования заключается в том, что никогда ранее не изучались акустические сигналы данных представителей на территории Российской Федерации.

Цель – установить наличие коммуникационных акустических сигналов между муравьями *Formica rufa* и жуками *Scydmaenus helwigii*.

В задачи исследований входили фиксация акустических сигналов различных каст муравьёв (матка, рабочие и солдаты), акустических сигналов мирмекофильных жесткокрылых, определение пола *Scydmaenus helwigii*, который издаёт характерные стрекотания, проведение прямого эксперимента по ответной реакции различных каст муравьёв на воспроизведение звуковых сигналов своих сородичей и мирмекофильных жесткокрылых, кластеризация и классификация воспроизводимых сигналов.

Материал и методы

Сбор материала производился летом 2015 г. на территории природного парка «Кумысная поляна» в окрестностях города Саратова. В ходе полевых исследований методом ручного сбора отбирались жуки и муравьи из 20 муравейников разных популяций. Из каждого муравейника собирались в ходе разлёта: 1 матка, 4–5 рабочих особей, 4–5 солдат, 7 особей жуков. Насекомые помещались в инкубатор. После транспортировки особи некоторое время оставались в инкубаторе для дальнейшего размножения колонии. Колонии, где популяция достигала 50–60 экземпляров, переселялась в формикарий. После заселения в 7 формикариев, где были созданы искусственные условия, в каждом формикарии находилось около 100–150 особей муравьёв и 35–40 жуков.

Для записи звуков использовалась система активного шумоподавления собственной сборки, состоящая из 2 микрофонов, двухканального сверхмалошумящего усилителя звуковой частоты, внешнего автономного источника электрического тока (аккумулятора) и ноутбука с предустановленным программным обеспечением для записи и обработки звука. В качестве записывающего устройства использовался ноутбук с предустановленным на него звуковым редактором Sony Sound Forge. Микрофон подключался к ноутбуку посредством линейного входа (разъём для подключения микрофона). Для увеличения амплитуды интересующего записываемого звука использовался двухканальный сверхмалошумящий усилитель звуковой частоты на микросхеме K548УН1А (зарубежный аналог LM381А), имеющий следующие характеристики: коэффициент усиления по напряжению – 200; напряжение шума, приведенного ко входу <0.7 мкВ; напряжение питания – 12–18 В; коэффициент гармонических искажений <0.1%; ЭПЧ – 20–20000 Гц.

Для исключения из записи окружающих шумов была использована схема активного шумоподавления из 2 микрофонов. Один из них помещается в пробирку (левый канал), другой за стенку пробирки (правый канал). Это необходимо для того, чтобы в последующем исключить лишний шум (правый канал) из записи (левого канала). Запись проводилась в течение двух месяцев (август–сентябрь), вечером, при комнатной температуре и естественном освещении. Для записи каждый экземпляр помещали в пробирку, производили запись в течение 3 минут. Далее из того же формикария брали представителя другой касты и опять проводили запись. Затем брали ещё одного представителя и так далее. После записи муравьёв из 6 формикариев аналогичным образом проводили запись мирмекофильных жесткокрылых. Записи делали в трехкратной последовательности каждый день.

После получения записей проводилась их очистка. Для этого амплитуда звукового сигнала, полученного с внешнего микрофона, была изменена таким образом, чтобы она равнялась амплитуде шума в записи, полученного из внутреннего микрофона. После этого полученный звуковой сигнал был инвертирован и сложен с записью с внутреннего микрофона. В результате получалась запись, содержащая только полезный сигнал с внутреннего микрофона, без шумов, так как в результате проведенных операций шумы были полностью компенсированы. Записи сохранялись в формате *.WAV. Затем выбирали наилучшие



образцы записей, а из каждого формикария по кастам выбирали муравьев и, поочередно включая сигналы каждой касты, наблюдали дальнейшую реакцию отдельных особей. После этого включали различные звуки мирмекофильных жесткокрылых и также фиксировали реакцию муравьев.

Для извлечения значений характеристик из записей звуковых сигналов использовался инструмент «Статистика» (Statistics) в программе Sony Sound Forge. Эксперименты по наблюдению за реакцией муравьев на своих сородичей и мирмекофильных жесткокрылых были статистически обоснованы с помощью критерия согласия Пирсона. Задача математической обработки

была решена с помощью кластерного анализа и в развернутом виде была представлена авторами ранее [3].

Результаты и их обсуждение

В ходе лабораторных экспериментов были проведены работы по фиксации звуковых сигналов жуков и различных групп муравьев. Скриншот результатов работы инструмента «Статистика» приведён на рис. 1.

Скриншоты осциллограмм из программы Sony Sound Forge и спектрограмм из программы Adobe Audition записей звуковых сигналов представлены на рис. 2.

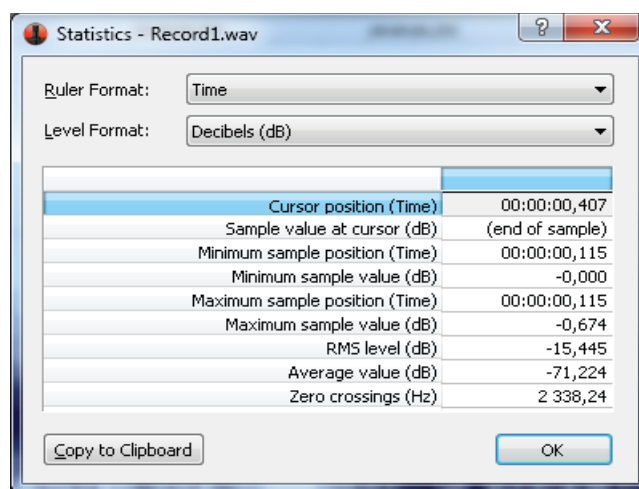


Рис. 1. Статистические данные аудиозаписи *Scydmaenus helwigii* (скриншот программы Sony Sound Forge)

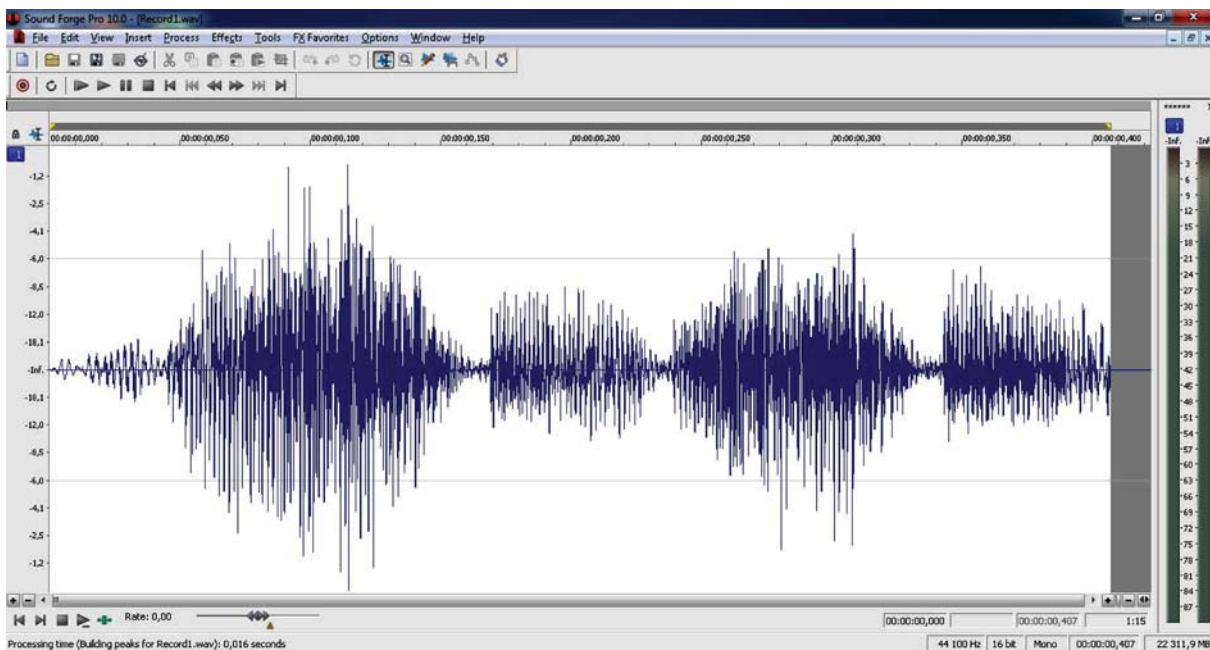


Рис. 2. Запись мирмекофильного жесткокрылого *Scydmaenus helwigii* (скриншот программы Sony Sound Forge)



После установления и фиксации звуковых сигналов всех групп муравьёв и жуков были проведены эксперименты по соответствию команд, как между муравьями, так и между жуками и муравьями.

Для установления взаимно однозначного соответствия между конкретными командами и конкретными кластерами было проведено 2 серии по 4 статистических эксперимента. В первой серии были задействованы муравьи-солдаты, во второй серии – рабочие муравьи. В каждом эксперименте участвовало по 100 муравьёв, которых мы разделили на 2 группы по 50 муравьёв соответственно. Первой группе с помощью миниатюрного динамика воспроизводились аудиозаписи, соответствующие определённой команде. Муравьи из второй группы служили контролем – им воспроизводили аудиозаписи, которые не соответствуют никаким командам (белый шум). Важно было воспроизводить записи с амплитудой, максимально приближенной к реальной. Целью эксперимента была проверка гипотезы о том, что воспроизведение аудиозаписи, которой соответствует определённая команда, не оказывает никакого влияния на частоту выполнения интересующей нас команды. Иными словами, мы утверждали, что наблюдаемые различия в частотах выполнения действий в первой и во второй группах совершенно случайны и не связаны с закодированной в аудиосигнале командой. Для этого для каждого эксперимента строилась таблица сопряженности.

В нашем случае таблицы имели размерность 2×2 , т.е. 2 класса объектов («Сигнал с закодированной командой» и «Другой сигнал»), которые исследовались по двум признакам («Выполнено» и «Не выполнено»). Для проверки сформулированной выше гипотезы нам необходимо было узнать, какова была бы ситуация, если бы закодированная в аудиосигнале команда действительно не оказывала никакого влияния на частоту выполнения команды. Другими словами, нужно было рассчитать *ожидаемые частоты* для соответствующих ячеек таблицы сопряженности. Так, в первом эксперименте при воспроизведении аудиосигнала с закодированной командой эта команда была выполнена 28 раз и не выполнена 22 раза. При воспроизведении другого сигнала (белого шума) была выполнена 14 раз и не выполнена 36 раз. Значения таблицы сопряженности для первого эксперимента приведены в табл. 1.

Таблица 1

Таблица сопряженности с полученными частотами

Показатель	Выполнено	Не выполнено	Всего
Сигнал	28	22	50
Другой сигнал	14	36	50
Итого	42	58	100

Всего команда была выполнена $28+14=42$ раза и не выполнена $22+36=58$ раз. Если закодированная в аудиозаписи команда не влияет на частоту выполнения и невыполнения команды, в обеих экспериментальных группах (при воспроизведении аудиозаписи с закодированным сигналом и при воспроизведении аудиозаписи с белым шумом) должен был наблюдаться одинаковый процент выполнения и невыполнения команды. Узнали, сколько процентов составляет 42 и 58 от общего числа воспроизведений (в нашем случае от 100) – это 42 и 58% соответственно. Вычислив, чему равно 42 и 58% от 50, получили 21 и 29 соответственно. Это и были ожидаемые величины в наших экспериментальных группах. Была составлена новая таблица сопряженности с ожидаемыми частотами (табл. 2).

Таблица 2

Таблица сопряженности с ожидаемыми частотами

Показатель	Выполнено	Не выполнено	Всего
Сигнал	21	29	50
Другой сигнал	21	29	50
Итого	42	58	100

После этого были произведены сравнения показателей из табл. 1 и табл. 2. Для этого использовался критерий согласия Пирсона (χ^2 «хи-квадрат»).

Далее было определено, достаточно ли велико полученное значение χ^2 , чтобы отклонить нашу гипотезу. Для этого было найдено соответствующее критическое значение критерия. Число степеней свободы для χ^2 было рассчитано по формуле

$$df = (R - 1) \times (C - 1),$$

где R – количество строк в таблице сопряженности; C – количество столбцов в таблице сопряженности.

В нашем случае $df = (2 - 1) \times (2 - 1) = 1$. Зная число степеней свободы, было получено критическое значение χ^2 для уровня значимости 0.01, которое равно 6.635.

Таким образом, при одной степени свободы только в 1% случаев величина критерия χ^2 превышала 6.635. Полученное нами значение 8.046 значительно превышало это критическое значение, что дало нам право отвергнуть гипотезу об отсутствии связи между закодированной в аудиосигнале команде и частотой выполнения этой команды. Отвергая эту гипотезу, мы могли ошибиться с вероятностью менее 1%. Были сделаны таблицы сопряженности и рассчитаны значения χ^2 для всех 8 экспериментов. Все 8 полученных значений χ^2 значительно превысили критическое



значение, что позволило нам отвергнуть выдвинутую гипотезу и утверждать, что взаимосвязь между закодированной в аудиосигнале командой и выполнением этой команды является статистически обоснованной. Это позволило нам с вероятностью 99% установить взаимно-однозначное соответствие между конкретными командами и конкретными кластерами.

В результате проведенных исследований было получено, что количество кластеров в нашем случае равно четырём. Центром первого кластера является вектор (1766 Гц; -11.5 дБ),

центром второго – (2331 Гц; -22.05 дБ), центром третьего – (2939 Гц; -6.2 дБ), центром четвертого – (3249 Гц; -21.15 дБ). Значение параметра R по частоте для первого кластера равно 304 Гц, по амплитуде – 5.3 дБ. Значение параметра R по частоте для второго кластера равно 174 Гц, по амплитуде – 3.15 дБ. Значение параметра R по частоте для третьего кластера равно 176 Гц, по амплитуде – 2.1 дБ. Значение параметра R по частоте для четвертого кластера равно 126 Гц, по амплитуде – 6.35 Гц. Графическое представление кластеров изображено на рис. 3.

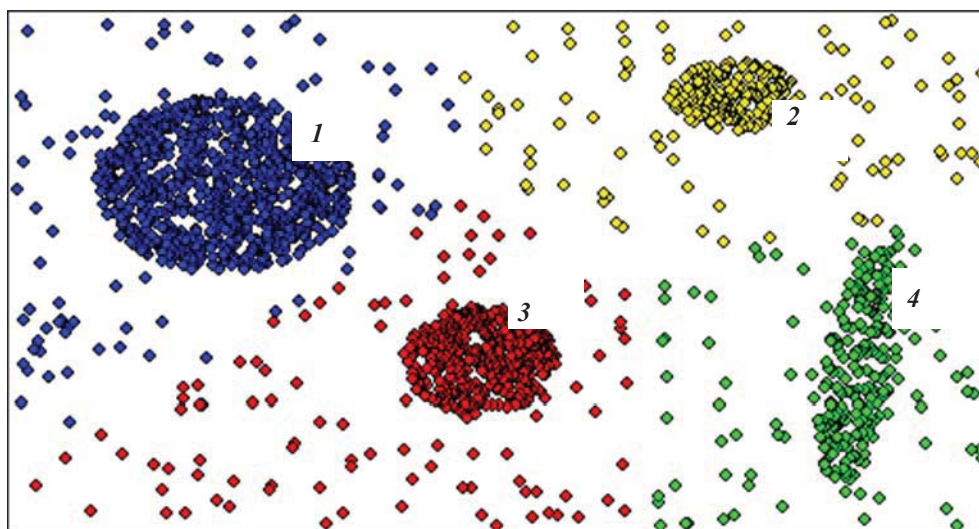


Рис. 3. Графическое представление объектов для кластерного анализа: 1 – перенести яйца; 2 – принести еду; 3 – защищать колонию; 4 – рыть камеру (графическое представление объектов выполнено в сервисе Wolfram Alpha)

В результате воспроизведения образцов из каждого кластера можно определить соотношение между конкретным кластером и конкретной командой. Записям из первого кластера соответствует команда «перенести яйца», записям из второго кластера – «принести еду», записям из третьего кластера – «защищать колонию», записям четвертого кластера – «рыть новую камеру». Стрекотания матки *F. rufa* соответствуют записям из первого, третьего и четвертого кластеров. Стрекотания солдата *F. rufa* – из четвертого кластера. Стрекотания рабочего *F. rufa* – из второго и третьего кластеров. Стрекотания мирмекофильного жесткокрылого *S. hellwigii* – из всех четырех кластеров. Этот факт свидетельствует о том, что данный представитель мирмекофильных жесткокрылых может подражать всем кастам муравьев. Такая способность была приобретена в результате эволюционного развития, чтобы увеличить шансы на выживаемость в муравейнике.

Выводы

В ходе проведенных исследований и на основе полученных экспериментальных данных были сделаны следующие выводы:

- 1) общение мирмекофильных жесткокрылых и муравьев происходит не только химически, но и с помощью звуковых сигналов;
- 2) мирмекофилы с помощью звука подражают всем кастам муравьев;
- 3) муравьи выполняют различные команды *Scydmaenus hellwigii* (перенести яйца, принести пищу и т.д.);
- 4) для каждого отдельного формикурия со своей семьей (отдельные касты) наблюдается свой диапазон издаваемых звуков;
- 5) с помощью кластерного анализа было выявлено четыре кластера, каждому из которых соответствует своя команда;
- 6) для каждой команды были определены специфические диапазоны доминирующих ча-



стот и диапазоны средних амплитуд (значения параметров R).

Заключение

Изучение биоакустики мирмекофильных жесткокрылых и муравьёв началось относительно недавно. Настоящее исследование является одним из первых в России, в котором объясняется роль акустического канала при взаимодействии муравьёв *F. rufa* и мирмекофильных жесткокрылых *S. hellwigii*. Было установлено, что звуковые сигналы действуют «независимо» от химических сигналов или превосходят их по характеру и направленности деятельности. Выполнялись такие сложнейшие задачи, как: создание и поддержание оптимальных условий для существования колонии муравьёв и мирмекофильных жесткокрылых; конструирование устройства для записи интересующих звуков; выбор программного обеспечения для обработки звука; выбор мето-

дов очистки шумов из интересующих записей; непосредственное проведение эксперимента; математическая обработка данных.

Список литературы

1. Гребенников К. А., Рига Е. Ю. История изучения жуков-мирмекофилов Среднего и Нижнего Поволжья // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов, 2014. Вып. 11. С. 26–30.
2. Сажнев А. С., Рига Е. Ю., Забалуев И. А. Новые виды мирмекофильных жесткокрылых для фауны Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов, 2015. Вып. 12. С. 71–74.
3. Рига Е. Ю., Аникин В. В. Использование математического аппарата при изучении акустических сигналов коммуникации муравьёв рода *Formica* (Hymenoptera: Formicidae) и жуков рода *Scydmaenus* (Coleoptera: Staphylinidae) // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов, 2016. Вып. 13. С. 52–55.

Образец для цитирования:

Рига Е. Ю., Аникин В. В. Акустические сигналы при коммуникации муравьёв рода *Formica* (Hymenoptera: Formicidae) и жуков рода *Scydmaenus* (Coleoptera: Staphylinidae) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 428–433. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-428-433.

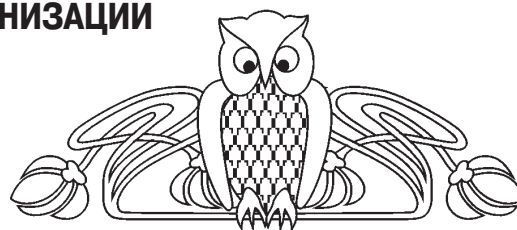
УДК 543.51+ 547.814.5

ФРАГМЕНТАЦИЯ КВЕРЦЕТИНА И НАРИНГЕНИНА, А ТАКЖЕ ФОТОИНДУЦИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ В УСЛОВИЯХ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ И ИОНИЗАЦИИ

В. С. Гринёв^{1,2}, С. А. Коннова^{1,2}, В. В. Игнатов¹

¹Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов

²Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
E-mail: grinev@ibppm.ru



Обнаружено, что в условиях лазерной десорбции и ионизации кверцетин, принадлежащий ряду флавонолов, претерпевает распад путём фотоиндуцируемой реакции с последующей димеризацией образующегося бирадикала и дальнейшей фрагментацией димера. Нарингенин, относящийся к ряду флавононов, также претерпевает аналогичную фрагментацию, однако из-за отсутствия сопряжения в кольце С образующаяся бирадикальная частица не способна к дальнейшей димеризации по аналогичной кверцетину схеме вследствие своей малой устойчивости. В спектрах обнаружены сигналы С–С димера нарингенина и его фрагментарного иона, сделано предположение об их возможных структурах.

Ключевые слова: флавоноиды, масс-спектрометрия, лазерная десорбция и ионизация, фотохимический процесс.

Fragmentation of Quercetin and Naringenin and Photoinduced Processes under Laser Desorption/Ionization Conditions

V. S. Grinev, S. A. Konnova, V. V. Ignatov

We found that under laser desorption and ionization conditions, quercetin, belonging to the flavonol family, undergoes a decay, which occurs through a photoinduced reaction followed by dimerization of the forming biradical and by the subsequent fragmentation of the dimer. Naringenin, belonging to the flavonone family, also undergoes similar fragmentation, but owing to the lack of conjugation in the C ring, the forming biradical particle is not capable of further dimerization in the same way as observed for quercetin



because of its low stability. In the spectra, signals of the naringenin C–C dimer and of its fragment ion were found, and their possible structures were proposed.

Key words: flavonoids, mass spectrometry, laser desorption and ionization, photochemical process.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-433-438

Флавоноиды – группа растительных полифенольных соединений, относящихся к вторичным метаболитам, выполняющим в растениях многообразные функции. Флавоноиды участвуют в пигментации растений, исполняют роль мессенджеров химических сигналов в кле-



Работы, посвящённые анализу флавоноидов с помощью масс-спектрометрии матрично-активированной лазерной десорбции и ионизации (МАЛДИ-МС), известны, однако в ранних исследованиях для получения таких спектров применялись «классические» матрицы (например, 2,5-дигидроксибензойная кислота), что приводило к образованию в ходе ионизации целого пула кластеров, построенных как из молекул флавоноидов, так и молекул матрицы, а также их различных комбинаций [3].

Поскольку большинство флавоноидов хорошо поглощают УФ излучение, их МАЛДИ-МС спектры могут быть зарегистрированы при введении образцов флавоноидов напрямую, в «безматричном» варианте – с помощью масс-спектрометрии в условиях лазерной десорбции и ионизации (ЛДИ-МС). Кроме того, флавоноиды сами по себе являются перспективными матрицами для МАЛДИ-МС, имеются сведения об успешном использовании их при анализе комплексов Pt(II) и Pd(II), проявляющих противораковую активность [4], а также Ru(III) [5]. Поскольку флавоноиды известны своей хелатирующей способностью, масс-спектры их комплексов с металлами являлись предметом изучения поведения в условиях ЛДИ [6].

В связи с большим разнообразием выделяемых в настоящее время флавоноидов и их метаболитов задача по установлению их строения является актуальной. Изучение особенностей

точной коммуникации, участвуют в процессах репродукции, в том числе в развитии пыльцы, в созревании плодов и семян. Широко исследуется роль флавоноидов в экспрессии генов, регуляции активности белков и клеточного деления, а также защите от неблагоприятных факторов окружающей среды [1, 2].

К одной из наиболее распространённых в природе групп флавоноидов – флавонолам – принадлежит кверцетин. В сравнительном аспекте с кверцетином часто исследуют эффекты флавонона с более низкой биодоступностью – нарингенина (формулы представлены ниже).



фрагментации флавоноидов при различных способах ионизации актуально и вследствие прогностической ценности наблюдаемых закономерностей при интерпретации масс-спектров аналогичных природных и синтетических соединений.

Материал и методы

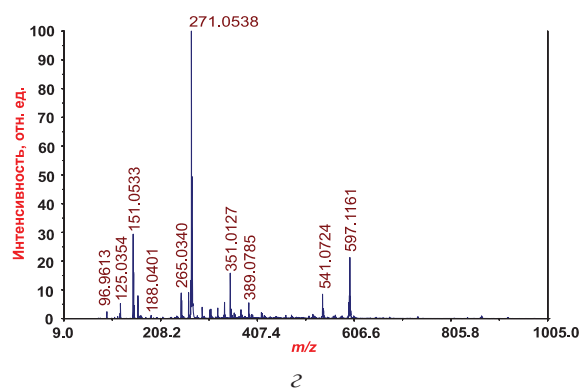
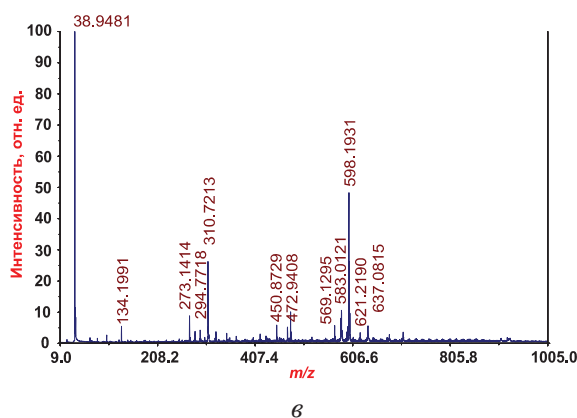
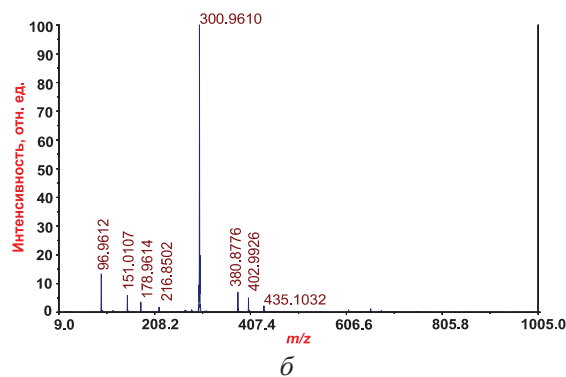
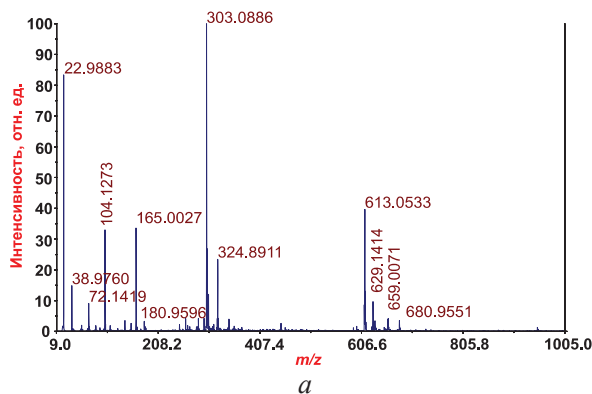
Масс-спектры были зарегистрированы в линейном режиме при детектировании положительных и отрицательных ионов на тандемном времяпролётном масс-спектрометре AB Sciex 5800 TOF/TOF (США) в Центре коллективного пользования научным оборудованием «Симбиоз» при ИБФРМ РАН. Метод ионизации – ЛДИ, твердотельный лазер Nd:YAG, длина волны 355 нм, ускоряющее напряжение 20 кВ. На стандартный стальной 384-луночный планшет МАЛДИ наносили 1 мкл раствора кверцетина или нарингенина в ацетонитриле с концентрацией 1 мг/мл, давали капле высохнуть при комнатной температуре. Калибровку масс производили по массово-зарядовым числам известных кластеров α -циано-4-гидроксикоричной кислоты («Sigma-Aldrich», США). В работе был использован кверцетин (98.2%, «Диаэм», Россия) и нарингенин (95%, «Sigma-Aldrich», США), а также ацетонитрил (HPLC-grade, «Panreac», Испания). Чистота использованных препаратов флавоноидов была подтверждена методом ВЭЖХ с УФ детектированием.



Результаты и их обсуждение

В масс-спектрах кверцетина, полученных в условиях ЛДИ в режиме детектирования положительных ионов (рисунок, а), наблюдаются

интенсивные сигналы с m/z 302.99 и 324.80, соответствующие протонированной форме кверцетина $[M + H]^+$ и его натриевому аддукту $[M + Na]^+$. Отмечены пики фрагментарных и кластерных ионов (таблица).



Масс-спектры лазерной десорбции и ионизации кверцетина в режиме положительных (а) и отрицательных (б) ионов и нарингенина в режиме положительных (в) и отрицательных (г) ионов

Интенсивность сигнала тригидрата димера $[2M + 3H_2O]^+$ составляет приблизительно 90%, а его натриевого аддукта $[2M + 3H_2O + Na]^+$ – 80% от интенсивности пика соответствующей протонированной формы $[2M + 3H_2O + H]^+$. Известно, что кверцетин кристаллизуется в виде моно [7] и дигидратов [8], в которых молекулы связаны π - π стэкинговыми взаимодействиями между собой, а с водой – прочными межмолекулярными водородными связями. Наряду с этим катионы щелочных металлов способствуют образованию сложных олигомеров, что было показано, в частности, для кверцетина [9].

В спектре положительных ионов (см. рисунок, в) нарингенина присутствуют пики протонированной формы $[M + H]^+$ при m/z 273.14, а также его натриевого и калиевого аддуктов при m/z 294.77 и 310.72 соответственно, причём сигнал последнего наиболее интенсивен из них (см. таблицу).

В отличие от кверцетина в спектре нарингенина практически отсутствуют фрагментарные ионы, за исключением иона с m/z 134.20. Причиной отсутствия сигналов структур, аналогичных таковым кверцетина с m/z 165 и 181, может быть отсутствие сопряжения в кольце С и, как следствие, относительно низкая устойчивость образующихся ионов в условиях ЛДИ.

Сигналы димеров нарингенина довольно представительны в спектре. Так, отмечаются сигналы перегруппировочных ионов при m/z 450.87 и 472.94, которые, вероятно, следует отнести к $[2M - C_6H_5O]^+$ и натриевому аддукту $[2M - C_6H_6O + Na]^+$ соответственно. Аналогично кверцетину в спектре нарингенина присутствуют интенсивные сигналы калиевого аддукта димера молекулы $[2M + K]^+$ при m/z 583.01, а также сигналы, соответствующие тригидратированным формам димера нарингенина, его протонированной форме, натриевому и калиевому аддуктам с

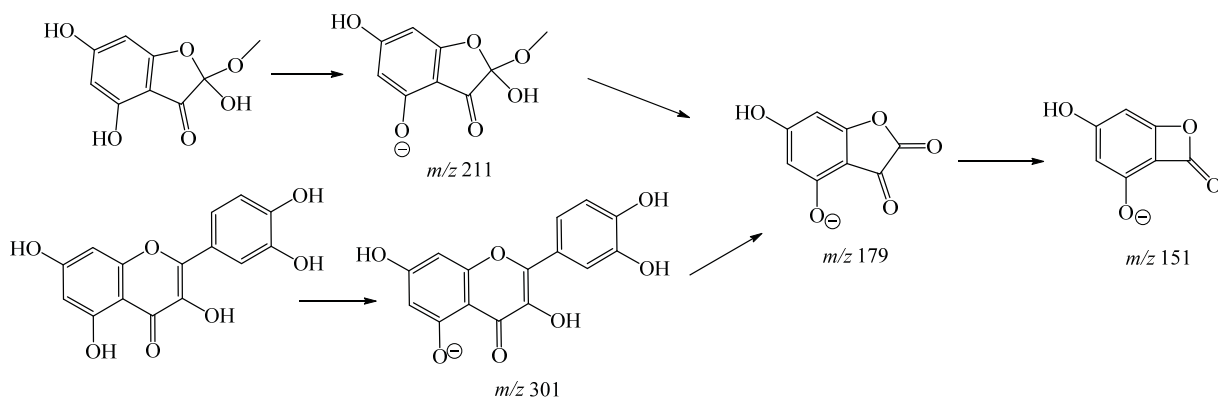
**Ионы, наблюдаемые в масс-спектрах лазерной десорбции и ионизации кверцетина и нарингенина, и их предполагаемые структуры**

Теоретическое m/z	Экспериментальное m/z	Отнесение
Кверцетин		
<i>положительные ионы</i>		
303.05	303.09	$[M + H]^+$
325.03	324.89	$[M + Na]^+$
613.04	613.05	$[2M + 3H_2O]^+$ $[2M + 3H_2O + H]^+$ $[2M + 3H_2O + Na]^+$
629.09	629.14	
658.12	658.04	
659.12	659.01	
681.11	680.96	
<i>отрицательные ионы</i>		
96.9601	96.96	гидросульфат-анион
151.00	151.01	
178.99	178.96	
217.01	216.85	
301.04	300.96	$[M - H]^-$
380.99	380.88	
403.05	402.99	
435.04	435.10	
Нарингенин		
<i>положительные ионы</i>		
273.08	273.14	$[M + H]^+$
295.06	294.77	$[M + Na]^+$
311.03	310.72	$[M + K]^+$
451.10	450.87	$[2M - C_6H_5O]^+$ $[2M - C_6H_6O + Na]^+$
473.08	472.94	
569.14	569.13	$[2M + K]^+$ $[2M + 3H_2O]^+$ $[2M + 3H_2O + H]^+$ $[2M + 3H_2O + Na]^+$ $[2M + 3H_2O + K]^+$
583.10	583.01	
598.17	598.19	
599.18	599.16	
621.16	621.22	
637.13	637.08	
<i>отрицательные ионы</i>		
96.96	96.96	гидросульфат-анион
151.00	151.05	
188.05	188.04	
271.06	271.05	$[M - H]^-$
351.02	351.02	сульфат нарингенина димер нарингенина $[2M - 3H - 152]^-$ димер нарингенина $[2M - 3H]^-$ $[2M + 3H_2O - H]^-$
389.10	389.08	
541.11	541.07	
597.16	597.12	

m/z 598.19, 599.16, 621.22, 637.08 соответственно.

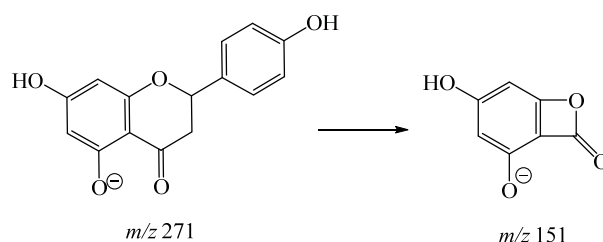
Таким образом, образование тех или иных ионов при фазовом переходе кристалл–газ под действием лазерного излучения, вероятно, не в последнюю очередь зависит от особенностей кристаллической структуры флавоноида (в частности, наличия сольватированной воды в кристалле, её локализации), характера и положения заместителей в молекуле, а также от примесей соединений щелочных металлов. Говорить о том, насколько эта закономерность общая для флавоноидов разных классов, позволит дальнейшее изучение их спектров ЛДИ.

В масс-спектре кверцетина, записанном в режиме детектирования отрицательных ионов, наблюдаются интенсивный пик депротонированной молекулы $[M - H]^-$ с m/z 300.96, а также сигналы более низкой интенсивности (см. рисунок, б, таблица). Сигнал с m/z 380.88 относится к примеси сульфата кверцетина в образце [10], что подтверждается наличием сигнала гидросульфат-аниона с m/z 96.96. Наличие сигналов с m/z 151.01 и m/z 178.96 согласуется с данными других исследований [11], что позволяет предположить следующую схему фрагментации данного соединения:



В ходе фрагментации нарингенина анион с m/z 151.50, очевидно, образуется непосредствен-

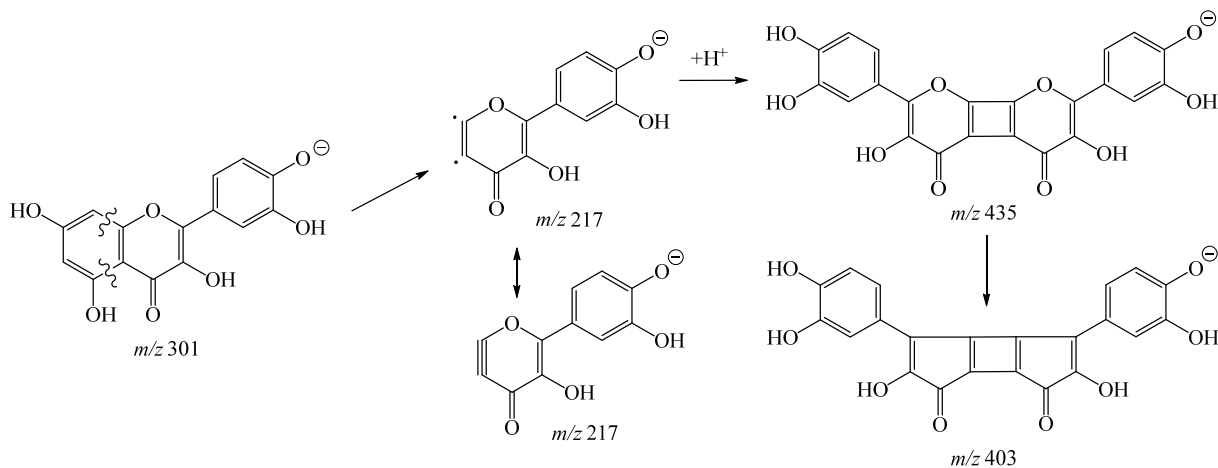
но путём элиминирования молекулы 4-винилфенола (см. рисунок, 2, таблица):



Поскольку данные фрагменты являются общими для флавоноидов различного строения (происходят при фрагментации аннелированных колец А и С молекул полифенолов), эти сигналы могут быть использованы как индикаторные для отнесения того или иного пика к ряду флавоноидов или метаболиту, предшественником которого была молекула флавоноида. Метоксизамещённые в кольце А флавоноиды также могут быть идентифицированы по характерным пикам с m/z 193 и 165 соответственно. Совокупность этих данных

может быть полезна при идентификации неизвестных флавоноидов, полученных из различных растительных источников.

Сигналы с m/z 216.85 и 435.10 нами отнесены к фрагментам, получающимся в результате воздействия УФ лазера, что ранее в литературе для флавоноидов, насколько нам известно [12], описано не было. В дальнейшем бирадикал-анион с m/z 216.85 образует димер с m/z 435.10, который, теряя молекулу кислорода, превращается в анион с m/z 402.99:



В методах ионизации электронным ударом и электрораспылением первоначальный разрыв связи $=C-O-$ также происходит достаточно часто [13], главным образом, в соединениях, проявляющих фотохромные свойства [14], дальнейшее

успешное протекание данной фотохимической реакции по описанному нами пути, на наш взгляд, обусловлено возможностью пространственного сближения атомов кислорода, а также сопряжением у образующихся интермедиатов.



В случае нарингенина в тех же условиях происходят аналогичные кверцетину процессы, что подтверждается наличием сигнала анион-радикала с m/z 188.04 в спектре, однако его дальнейшей димеризации не происходит – в спектре отсутствуют сигналы с m/z 375.09 и 343.10. Вероятно, это связано с наличием в кольце С нарингенина sp^3 -гибридизованного атома углерода, прерывающего цепь сопряжения, аналогичную таковой в системе кверцетина. В то же время следует отметить, что слабоинтенсивные сигналы при m/z 339.30 и 373.05 могут иметь отношение к похожим структурам, стабилизированных более протяжёнными цепями сопряжения, возникающими вследствие элиминирования водорода.

В спектре регистрируются сигналы аниона тригидратированного димера нарингенина $[2M + 3H_2O - H]^-$ с m/z 597.12, а также аниона, предположительно, С–С димера нарингенина $[2M - 3H]^-$ с m/z 541.07. При потере фрагмента массой 152.01 а.е.м. образуется фрагментарный ион С–С димера, сигнал которого отмечен при m/z 389.08. Таким образом, структурно С–С димер может быть построен либо симметрично (при участии только колец В), либо несимметрично, при этом в одном из фрагментов нарингенина могут быть кольца А и С, атомы углерода которых, очевидно, не могут участвовать в образовании межфлавоновой связи.

Таким образом, при воздействии лазерного излучения на кверцетин и нарингенин помимо фрагментации происходят и фотохимически индуцированные процессы димеризации образующихся ионов, которые могут претерпевать дальнейшую фрагментацию. Одной из предпосылок данного процесса является наличие системы сопряжённых кратных связей в кольце С флавоноидов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 14-04-01685 и 15-04-00353) и в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности (проектная часть, задание 17.488.2014К).

Список литературы

1. Pollastri S., Tattini M. Flavonols: old compounds for old roles // *Ann. Botany*. 2011. Vol. 108, № 5. P. 1225–1233.
2. Тараховский Ю.С., Ким Ю.А., Абдралилов Б.С., Музафаров Е.Н. Флавоноиды : биохимия, биофизика, медицина. Пушино : Synchronbook, 2013. 310 с.
3. Madeira P. J. A., Florencio M. H. Flavonoid – matrix cluster ions in MALDI mass spectrometry // *J. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 44, № 5. P. 1105–1113.
4. Petković M., Vujačić A., Schiller J., Bugarčić Z., Savić J., Vasić V. Application of flavonoids – quercetin and rutin – as new matrices for matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometric analysis of Pt(II) and Pd(II) complexes // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2009. Vol. 23, № 10. P. 1467–1475.
5. Damjanović B., Petrović B., Dimitrić-Marković J., Petković M. Comparison of MALDI-TOF mass spectra of $[PdCl(dien)]Cl$ and $[Ru(en)_2Cl_2]Cl$ acquired with different matrices // *J. Serb. Chem. Soc.* 2011. Vol. 76, № 2. P. 1–15.
6. Fesenko T., Laguta I., Kuzema P., Stavinskaya O. Laser Desorption/Ionization Time-of-flight Mass Spectrometric Analysis of Some Synthetic Flavonoids and Their Complexes with Zn and Fe // *Materials Science (Medžiagotyra)*. 2010. Vol. 16, N 3. P. 272–275.
7. Domagala S., Munshi P., Ahmed M., Guillot B., Jelsch C. Structural analysis and multipole modelling of quercetin monohydrate – a quantitative and comparative study // *Acta Cryst. Sect. B*. 2011. Vol. 67, № 1. P. 63–78.
8. Jin G.-Z., Yamagata Y., Tomita K. Structure of Quercetin Dihydrate // *Acta Cryst. Sect. C*. 1990. Vol. 46. P. 310–313.
9. Croley T. R., Hughes R. J., Hao C., Metcalfe C. D., March R. E. Observation of Na⁺-bound oligomers of quercetin in the gas phase // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2000. Vol. 14, № 23. P. 2154–2157.
10. Jones D. J. L., Lamb J. H., Verschoyle R. D., Howells L. M., Butterworth M., Lim C. K., Ferry D., Farmer P. B., Gescher A. J. Characterisation of metabolites of the putative cancer chemopreventive agent quercetin and their effect on cyclo-oxygenase activity // *Brit. J. Cancer*. 2004. Vol. 91, № 6. P. 1213–1219.
11. Buchner N., Krumbein A., Rohn S., Kroh L.W. Effect of thermal processing on the flavonols rutin and quercetin // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. Vol. 20, № 21. P. 3229–3235.
12. Fabre N., Rustan I., Hoffmann E. de, Quetin-Leclerc J. Determination of Flavone, Flavonol, and Flavonone Aglycones by Negative Ion Liquid Chromatography Electrospray Ion Trap Mass Spectrometry // *J. Amer. Soc. Mass Spectrom.* 2001. Vol. 12, № 6. P. 707–715.
13. McGillivray D. L., Poulton G. A. Pyrones. II - The Mass Spectra and Fragmentation Mechanisms of Methyl Maltol (3-Methoxy-2-methyl-4H-pyran-4-one) and Methyl Al-lomaltol (5-Methoxy-2-methyl-4H-pyran-4-one) // *Org. Mass Spectrom.* 1978. Vol. 13. P. 296–301.
14. Oliveira M. M., Carvalho L. H., Peixoto F. P., Oliveira-Campos A. M., Reis A., Domingues P., Domingues M. R. Cleavage of photochromic compounds derived from heterocycles under electrospray tandem mass spectrometry: study of the influence of the heteroatom in fragmentation mechanisms // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 24, № 14. P. 2171–2174.

Образец для цитирования:

Гринёв В. С., Коннова С. А., Игнатов В. В. Фрагментация кверцетина и нарингенина, а также фотоиндуцируемые процессы в условиях лазерной десорбции и ионизации // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 433–438. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-433-438.

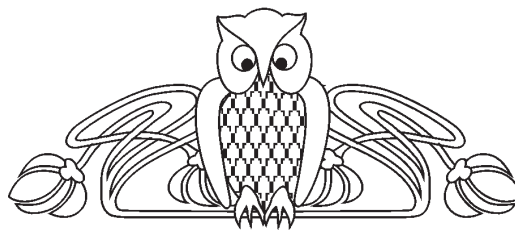


УДК 591.5

АНАЛИЗ ТРОФИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МЛЕКОПИТАЮЩИХ-ФИТОФАГОВ В РАЗЛИЧНЫХ БИОГЕОЦЕНОЗАХ

Е. Н. Пилипко

Вологодская государственная молочнохозяйственная академия
имени Н. В. Верещагина
E-mail: Karlovna@ukr.net



Целью статьи являлся сбор и анализ литературного материала многих исследователей о трофической деятельности млекопитающих-фитофагов. Дана характеристика кормовой базы животных-фитофагов. Основной акцент в собранном материале был сделан на копытных животных, в частности на лося, как самого крупного дендрофага лесных биогеоценозов России. В результате проведенного анализа собранного материала было показано влияние животных на растительность, указана реакция отчуждению древесно-кустарниковых видов, являющихся основной кормовой базой фитофагов. Также нами были приведены некоторые личные исследования по кормовой базе лося, такие как процентное соотношение древесных пород в качестве кормов и тяготение лося к конкретным кормовым угодьям, в частности к зарастающим вырубкам.

Ключевые слова: фитофаги, дендрофаги, фитомасса, средо-преобразующая деятельность, трофика.

The Analysis of Phytophagous Mammals Trophic Activity in Different Biocenoses

E. N. Pilipko

The aim of the item is to collect and analyse the literature material of many researchers on trophic activity of phytophagous mammals. The characteristic of phytophagous animals' feeding base has been given. The main emphasis in the collected material was put on ungulates, in particular on the elk as the largest dendrophage (wood-eating animal) of forest biocenoses in Russia. As a result of analysing the collected material the animals' influence on plants has been shown, the alienation reaction of tree and bush species which are the main feeding base of phytophages has been indicated. We also present some personal researches on the elk's feed base such as the percentage of tree species in the quality of feeds and the attraction of the elk to certain pastures, to overgrown cutting sites in particular.

Key words: phytophages, dendrophages, phytomass, environment-transforming activity, trophic.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-439-444

Основа жизнеспособности любых живых организмов – поддержание положительного энергетического и материального баланса, который складывается из соотношения двух составляющих: потребления организмом материальных и энергетических ресурсов (питание) и их расхода на жизнедеятельность (метаболизм). Если закономерности метаболизма, его интенсив-

ности, зависимости от условий среды обитания и биологических особенностей организма в отношении гомойотермных животных (птиц и млекопитающих) к настоящему времени хорошо изучены [1, 2 и др.], то знания обеспеченности животных материальными и энергетическими ресурсами и в целом питания как основы энергетического баланса остаются в отечественной зоологии и экологии животных на более низком уровне. До сих пор сохранились представления, что разнообразие потребляемых в пищу видов растений и большие общие запасы фитомассы, превышающие потребности растительноядных млекопитающих в корме, свидетельствует об их неограниченной обеспеченности пищей и независимости их состояния от динамики кормовых запасов. На самом деле отношения животных с кормовыми ресурсами носят более сложный и напряженный характер, а суждения о неограниченной обеспеченности пищей далеки от реальности [3].

Важнейшей функциональной особенностью животного населения является трофический тип средообразующей деятельности. Трофика и трофические связи обуславливают материально-энергетический поток, биологический круговорот и продукционные процессы в экосистемах. Этот тип деятельности является всеобщим, универсальным, всеобъемлющим и охватывает все биотические элементы [4]. Поэтому среди проблем современной экологии и функциональной зоологии изучение воздействия трофики на различные биотические компоненты в экосистеме имеет важное значение как с теоретической, так и с практической точки зрения. Среди массовых фитофагов заметная роль принадлежит высшим гетеротрофам – млекопитающим. Поэтому они являются объектами пристального изучения многих экологов и зоологов [1–35].

Первые исследования по изучению трофики млекопитающих были посвящены определению степени «вредности» фитофагов. В последующем главное внимание было обращено на тро-



фическую роль этой группы [4, 5]. В настоящее время трофика интересует исследователей как основной экологический регулятор в биогеоэкологических процессах и как средообразующий фактор в различных функциональных проявлениях системы [6–12].

Исследования, направленные на оценку влияния животных-фитофагов на растительность, остаются одним из приоритетных направлений в экологии. За последние 30 лет значительно возросло число работ, касающихся устойчивости растительности к воздействию фитофагов [5]. Однако результаты исследований, как правило, противоречивы и проблема до сих пор остается нерешенной. Известно, что растительность неодинаково реагирует на изъятие фитомассы (или ее части), поэтому возможно как положительное, так и отрицательное влияние фитофагов на ее продуктивность. Устойчивость к отчуждению свойственна не только травянистым растениям, но и некоторым древесно-кустарниковым видам [11, 13–15].

Взаимосвязь млекопитающих-фитофагов с растительностью представляет теоретический и практический интерес. Различные аспекты этой проблемы отражены в многочисленных публикациях отечественных и зарубежных исследований [3–6, 16–23].

По мнению В. Л. Булахова [4], млекопитающие-фитофаги являются важным биотическим элементом экосистем. По величине общего изъятия фитомассы трофическая деятельность млекопитающих не представляет угрозы для общего состояния лесных экосистем в степи. По сравнению с фитофагами-беспозвоночными это изъятие на два порядка ниже. Суммарные потери под трофическим прессом всех фитофагов (беспозвоночных и позвоночных) не превышают 10% первичной продукции, что по общему представлению является типичным естественным процессом. Нанесение определенного ущерба млекопитающими всходам и молодой поросли компенсируется средообразующей деятельностью млекопитающих, значительно повышающей эффективность лесовозобновления, например, такой как экскреторная и роющая [4]. Основными потребителями полноценных травянистых и веточно-древесных кормов (свежей зелени, сухого сена, побегов и коры древесных растений) в разных биогеоценозах являются грызуны, зайцеобразные и копытные [24]. Данные корма богаты клетчаткой и питательными элементами.

По мнению В. Н. Трофимова и А. А. Мушниковой [25], одной из основных причин ослабления рекреационных ельников является

взаимодействие лось – ксилофаги – гнилевые болезни. Повреждение ельников прогрессировало вследствие превышения в 3 раза оптимальной численности животных и истощения основных запасов зимних кормов – ивы, осины, сосны и др. Далее будет происходить постоянное функционирование хронических очагов болезней и стволовых вредителей, накопление патологического отпада. Больше повреждаются смешанные и низкополнотные древостои, которые являются предпочтительными ремизами лося, а также культуры ели I класса возраста, где лось скусывает побеги. Однако максимальный ущерб связан с повреждением коры деревьев диаметром 12–24 см в насаждениях II–III классов возраста. При существующей плотности популяции лосей их трофические связи с древесно-кустарниковой растительностью оставляют заметный след в насаждениях древесных пород. Это выражается в нанесении разных видов повреждений. Древесные породы могут использоваться в питании до достижения ими высоты 3 м, толщина поедаемых побегов до 0,7–0,8 мм. Поврежденные экземпляры в большинстве своем остаются жизнеспособными, но имеет место снижение прироста [14]. В ослабленных насаждениях деревья с обдирами более $\frac{1}{2}$ окружности ствола и площадью обдира свыше 10 дм² погибнут в ближайшие 1–3 года. Деревья с повреждениями от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ окружности ствола и площадью раны до 10 дм² усохнут в течение 5–10-летнего периода. Деревья с ранами до $\frac{1}{4}$ окружности и площадью погрыза менее 5 дм² сохраняют устойчивость [25].

У растений пустынь, в течение длительного времени подвергающихся воздействию травоядных животных, в самой их структуре выработался ряд приспособлений к выпасу. Эти приспособления проявляются в строении надземных органов (сильно изогнутых, колючих у кустарников), в расположении почек возобновления: базальное у полукустарников и приземное у трав; в способности побегов быстро возобновляться при объедании, в преобладании вегетативного размножения над семенными у многолетних трав [24].

При относительном разнообразии растительных кормов и выраженной полифагии отдельных видов тундровых млекопитающих-фитофагов складываются специфические рационы, состав которых зависит от сезона, продуктивности и характера растительного покрова используемых угодий, предпочтительности тех или иных кормовых растений, биологической ценности корма, общей абиотической обстановки и от других причин. Совокупность факторов, ограничиваю-



щих потребление различных групп растительных кормов и приводящих к изменениям рациона и трофического поведения животных, по мнению А. А. Тишкова, определяет общий уровень доступности корма – долю запаса (или продукции) фитомассы, которая в конкретный отрезок времени и на конкретном участке может быть использована животными в пищу. Доступность корма – понятие достаточно широкое, что связано с многообразием и зачастую контрастностью причин, ее обуславливающих [26]. А. А. Тишков различает зависимые и не зависимые от состояния популяции потребителя факторы ограничения доступности кормов. Кроме того, большую роль в определении степени воздействия животных на растительность играет непосредственная недоступность отдельных участков для животных при добывании корма.

Реакция растительного покрова на воздействие млекопитающих зависит от многих факторов, основными из которых следует признать: сроки, размеры, характер и периодичность стравливания, систематический и экобиоморфный состав сообщества, его положение в сукцессионном ряду, биологические свойства кормовых растений и др. [26]. Известно, например, что интенсивное размножение грызунов в тундре влечет за собой нарушение целостности растительности и почвенного покрова и заметно сказывается на мерзлотном режиме почвогрунтов. Восстановление вегетативных и формирование генеративных органов растений должно обеспечить «возвращение» экосистемы на «исходные позиции», иначе процесс изменения станет необратимым и начнется деградация растительного сообщества.

Обилие и доминирование растительноядных млекопитающих (копытных и грызунов) в аридных экосистемах подчеркиваются многими авторами, занимающимися данным направлением в исследовании. Так, например, по мнению В. В. Кучерука [24], полезное влияние зеленоядных млекопитающих состоит в уничтожении мертвых остатков растительности и в возникновении отавности. Отавностью называют способность травянистых растений восстанавливать более или менее энергично и полно массу надземных частей, отчуждаемых в результате поедания животными или при скашивании [27].

Эксперименты с одомашненными лосями показали, что в июне – августе лоси съедали 30–40 кг сырой растительной массы, в октябре – декабре – 15–20, а в апреле – 6–12 кг. Кормовая масса в желудках добытых летом лосей равна 42 кг, зимой – 32 кг, весной – 23 кг. С ноября по

март лоси ежесуточно съедают около 8,7–11,5 кг сырой растительной массы, в апреле ее потребление снижается до 7,5 кг, а к июлю возрастает до 35 кг [24].

В лесах Беларуси благодаря эффективной системе борьбы с браконьерством и проведению биотехнических мероприятий увеличивается численность растительноядных животных, в особенности копытных, и бобров. Наблюдаются значительные повреждения ценных насаждений (сосны, ели, дуба, осины, березы), в результате которых теряется древесная продуктивность. Ущерб, приносимый животными, достоверно не установлен. В 70-х гг. прошлого столетия при возросшей численности лося в Беларуси до 30 тыс. особей ущерб (повреждение сосновых молодняков) оценивался в 10 млн долларов США в год [19, 28]. Во многих лесхозах Беларуси прибегали к посадкам ели даже в условиях произрастания, не подходящих для нее. В ряде областей, в частности в Воронежской, за тот же период было уничтожено 60% созданных культур. Для снижения наносимого лосем ущерба ранее были рекомендованы различные способы защиты – механические, химические, биотехнические и т.д., которые до настоящего времени не дали ожидаемых результатов, что затруднило их применение, особенно в больших масштабах. На развитие нижних ярусов растительности, кроме сомкнутости древесного полога, влияют и другие факторы, в частности почвенное плодородие. Как правило, в насаждениях высших классов бонитета возрастает использование запасов корма. Данные свидетельствуют о неблагоприятной трофической обстановке для копытных в девственных лесах. В результате там эти животные оказывают на растительность незначительное воздействие [13].

На участках отмечаются следующие повреждения молодняка: лосем – обкусы боковых и центрального побегов и коры, оленем – погрызы коры, кабаном – завал и выпахивание сосенок в поисках личинок хруща. При создании лесных культур сосны не проводится обследование почв участков, предназначенных для посадки сосны, на заселенность майским хрущом. Отсюда массовые пороги кабаном, которые повреждают посадки [19]. Из всех охотничьих животных лоси оказывают наибольшее влияние на леса области. Это связано с тем, что в течение значительной части года основу питания их составляют древесно-веточные корма – побеги различных пород деревьев и кустарников. При этом за сутки в среднем лось потребляет 13–15 кг веточного корма. Численность популяции лосей в области



колеблется в разные годы от 30 до 40 тыс. особей. Таким образом, проблема есть, ее решение значительно как с точки зрения лесного, так и охотничьего хозяйства.

Необходимость охраны лесов от повреждений дикими копытными животными в нашей стране приобрела остроту в конце первого послевоенного десятилетия. Под воздействием копытных происходят определенные сукцессионные изменения, которые могут быть как положительными (нейтральными), так и нежелательными для лесоводства. Деятельность лосей вызывает смену пород в молодых насаждениях по лесосекам и гарям, изменяет ярусность формирующегося древостоя и в конечном счете определяет состав и качество господствующих пород [29]. При значительной плотности животные способны существенно вредить лесному хозяйству, нанося повреждение подросту и молодняку, нередко сводя на нет усилия лесоводов по лесовосстановлению [30]. Исследования в этой области не дают полного разрешения вопроса и поэтому требуют дальнейшего детального изучения. Необходима разработка мер по снижению отрицательного воздействия лося на процессы лесовосстановления.

На распределение диких копытных животных влияет множество факторов: пригодность для обитания участков леса, мозаичность лесных участков, под которой понимается соотношение покрытых и непокрытых лесной растительностью участков. На распределение лосей по территории оказывает также внимание такой климатический фактор, как снежный покров. В многоснежных районах он затрудняет не только передвижение зверей, но и добывание ими корма. Поэтому в районах со средней максимальной высотой снежного покрова более 70 см и продолжительной зимой лоси нередко совершают сезонные кочевки, уходя на зиму в места с менее глубоким снегом [31].

Участки леса с различными лесоводственно-таксационными показателями характеризуются различной привлекательностью для диких копытных животных. В выборе участка леса животными, несомненно, играют роль возраст, породный состав и полнота древостоя, а также густота подроста и подлеска. В результате взаимодействия различных факторов разные типы биогеоценозов имеют неодинаковую привлекательность для лося, что и определяет, в свою очередь, влияние диких копытных на лесовозобновление [30].

К. В. Смирнов определил тесную зависимость между долей поврежденного подроста и плотностью населения лося [30]. Степень негативного влияния копытных животных на

процесс лесовозобновления можно снизить с помощью биотехнических мероприятий в виде наличия подкормки, организации кормовых полей. Немаловажно также наличие на территории зарослей «кормовых пород» – ивы и молодняка осины и березы.

По данным Владышевского, массовый, легко доступный и наиболее питательный веточный корм животным может дать только подрост деревьев и кустарников [32]. Поэтому он повреждается особенно часто и сильно. У подростка древесно-кустарниковых пород копытные объедают кору, листья и почки, боковые и верхинные побеги [33]. Эти явления имеют большое биоценотическое значение. Существенное воздействие на структуру растительных сообществ копытные оказывают в период сукцессий, при формировании смешанных насаждений. Например, на вырубках и гарях в период их зарастания резко обостряется конкуренция между древесной и травянистой растительностью. В этом случае даже небольшое повреждение подростка может привести к значительному уменьшению его участия в формирующемся сообществе [32]. По данным Саблиной, диаметр веток, объедаемых лосем, достигает 30 мм. В сосновых культурах лоси наиболее часто скусывают или обламывают верхушки (59,3%), обгладывают кору в 34,1% случаев и объедают побеги – 6,6% [28]. Предельная высота участков коры, поврежденных лосем, составляет не более 2,5 м [34].

На вырубках ельников в первую очередь появляются осина и береза. Они защищают тенелюбивый, но боящийся морозов подрост ели. При нормальном развитии ель выходит в верхний ярус и вытесняет осину и березу. При активном воздействии лося этот процесс нарушается: лоси питаются преимущественно осиной и подавляют ее. Если повреждения, причиненные осине, незначительны и серьезно не влияют на ее рост (например, при невысокой плотности лося), то его деятельность нельзя рассматривать как вредную и негативно влияющую на взаимоотношения пород, формирующих древостой. При сильных поправах осина не может подняться выше 2–2,5 м и перестает служить укрытием подросту ели, которая начинает страдать от заморозков. Скорость ее роста замедляется. В то же время подрост березы животные почти не трогают. Береза не боится заморозков, и темп ее роста не меняется. Она достигает верхнего яруса древостоя, из которого выпадает осина. Если березы много, то она способна вместо осины создать необходимые условия для произрастания ели, в случае ее незначительного участия ель практически



не образует верхнего яруса древостоя. Так как в лесных насаждениях с возрастом происходит естественный процесс изреживания, то можно допустить, что при повреждении некоторого количества стволов лосями, это не сможет серьезно сказаться на лесовозобновлении [35].

Нами также рассматривалось влияние лося как самого крупного дендрофага на древесно-веточные корма лесных биогеоценозов Северо-Запада России (Вологодская область). Наиболее часто встречалось обкусывание боковых и верхушечного побегов (до 80% повреждений). Также фиксировались погрызы коры ивы (до 20%), сосны и ели (10% от изучаемых повреждений), редко наблюдались повреждения коры берёзы (менее 2%).

За период наблюдения нами было выявлено предпочтение лосем как конкретных пробных площадок, так и определенных пород. В зимний малоснежный и в осенне-летне-весенний периоды животное посещает вырубку, так как предпочитает молодняки, которые характеризуются обилием древесно-веточных (зимой) и травянистых (в другие сезоны) кормов, наличием грибов и ягод, обеспечивающих хорошие защитные условия. Выявлено, что наиболее предпочитаемыми лиственными породами являются – осина (до 25 лет), ива (до 10 лет), береза (до 20 лет), ольха серая (до 12 лет) и подрост сосны (до 20 лет). В подросте ели лось избирательно обкусывал ветки и побеги молодых деревьев осины, ивы и иногда березы, очень редко сосны и единично – ели [17]. Также нами было выявлено, что питание небольшим процентом хвойных пород (14,2%) возможно на вырубке не старше 5-ти лет, в более старших по возрасту рубках (например, 10-ти лет) лось в основном может найти себе в виде кормовой базы лиственные породы – иву (50,1%), осину (42,2%) и березу (32,3%) [18]. Далее могут встречаться только повреждения хвойной древесной растительности в виде обдира коры, в основном ели.

Неоднократно отмечалось, что роль дендрофагии заключается, главным образом, в нарушении нормального развития растений, которые отстают в росте от неповрежденных экземпляров, не выдерживают конкуренции с ними и выпадают из состава сообщества. Само по себе обкусывание побегов становится причиной гибели при массовых ежегодных повреждениях и угнетении нижних ярусов растительности основного древостоя.

Лесные копытные – потребители веточных кормов – в результате высокой кормовой избирательности используют лишь небольшой

набор видов древесно-кустарниковых пород и, соответственно, осваивают незначительную часть доступного запаса веточной фитомассы. Характерно, что лоси при истощении запаса предпочитаемых кормов вынуждены использовать низкопитательные корма, например, ветки (хвою) ели, запасы которых в хвойно-широколиственных лесах в качестве корма неограниченны [35]. Таким образом, если судить об общих запасах доступной фитомассы, то, действительно, в большинстве случаев ее количество для растительоядных млекопитающих достаточно, чтобы обеспечивать потребление корма до насыщения [3].

В заключение можно сказать, что однозначного ответа на вопрос о влиянии трофической деятельности животных-фитофагов нет. Затравленность растительных сообществ возможна только в случае перенаселенности животных на определенном участке биогеоценоза. В остальных случаях фитофаги не наносят существенного ущерба растительности, так как при незначительном обкусывании и сгрызании древесно-кустарниковая растительность имеет способность к частичному и полному (в зависимости от породы и масштаба повреждения) восстановлению. Оптимальная численность животных рассчитывается исходя из кормовой емкости территории. Так, например, в бонитировке охотничьих угодий предусмотрена зависимость количества особей того или иного вида животных от условий кормовых угодий. С целью снижения негативного влияния животных на компоненты среды обитания (в частности, на растительность) необходимы мероприятия по регулированию численности данного вида.

Список литературы

1. Гаврилов В. М. Максимальный, потенциальный продуктивный и нормальный уровни метаболизма существования у воробьиных неворобьиных птиц // Зоол. журн. 1995. Т. 74, вып. 3. С. 102–115; вып. 4. С. 108–119.
2. Дольник В. Р. Стандартный метаболизм у позвоночных животных : в чем причины различий между пойкилотермными и гомойотермными классами // Зоол. журн. 2002. Т. 81, № 6. С. 643–654.
3. Абатуров Б. Д. Кормовые ресурсы, обеспеченность пищей и жизнеспособность популяций растительоядных млекопитающих // Зоол. журн. 2005. Т. 84, № 10. С. 1251–1271.
4. Булахов В. Л. Трофическая роль млекопитающих-фитофагов в лесных биогеоценозах степного Приднепровья // Вісн. Дніпропетров. ун-ту. Сер. Біологія. Екологія. 2003. Вип. 11, ч. 1. С. 142–146.
5. Абатуров Б. Д., Лопатин В. Н. Влияние пастбищного



- удаления фитомассы на продуктивность растительности // Млекопитающие в наземных экосистемах. М., 1985. С. 27–37.
6. *Абатуров Б. Д., Колесников М. П., Никонова О. А., Позднякова М. К.* Опыт количественной оценки питания свободнопасущихся млекопитающих в естественной среде обитания // Зоол. журн. 2003. Т. 82, № 1. С. 104–114.
 7. *Абатуров Б. Д., Ларионов К. О., Колесников М. П., Никонова О. А.* Состояние и обеспеченность сайгаков кормом на пастбищах с разными типами растительности // Зоол. журн. 2005. Т. 84, № 3. С. 377–390.
 8. *Скопин А. Е.* Значение компонентов качественного состава кормовых растений диких животных. Киров, 2003. 203 с.
 9. *Ронкин В. И., Савченко Г. А.* Зависимость пригодности местообитаний для степного сурка *Magmota bobak* (Rodentia, Sciuridae) от структуры растительного покрова // Зоол. журн. 2000. Т. 79, № 10. С. 1229–1234.
 10. *Пахомов А. Е.* Биогеоэкологическая роль млекопитающих в почвообразовательных процессах степных лесов Украины : в 2 кн. Днепропетровск, 1998. Кн. 2. 216 с.
 11. *Schwartz Ch. C., Renecker L. A.* Nutrition and Energetics / eds. A. W. Franzmann, Ch. C. Schwartz. Washington ; L., 1997. P. 441–478.
 12. *Shipley L. A., Gross J. E., Spalinger D. E., Hobbs N. T., Wunder B. A.* The scaling of intake rate in mammalian herbivores // Amer. Naturalist. 1994. Vol. 143, № 6. P. 1055–1082.
 13. *Белов Л. А.* Влияние косули на естественное и искусственное лесовосстановление Джабык-Карагайского бора : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Екатеринбург, 2008. 17 с.
 14. *Феклистов П. А.* Влияние популяций лосей Архангельской области на древесно-кустарниковую растительность // География Европейского Севера. Проблемы природопользования, социально-экономические, экологические : сб. науч. тр. Архангельск, 2002. С. 201–211.
 15. *Neff D. J.* What constitutes proper level of browse use? // Proc. 3rd Ann. Meet. North Mex. Ariz. Sess. Wildlife Soc. Sanford. 1964. № 2. P. 435–451.
 16. *Pitelka F. A., Batzli G. O.* Distribution, abundance and habitat use by lemmings on the north slope of Alaska // The Biology of Lemmings / eds. N. C. Stenseth, R. A. Ims. L., 1993. P. 213–236.
 17. *Пилипко Е. Н.* Характеристика кормовых угодий лося (*Alces alces L.*) в Междуреченском районе Вологодской области // Новая наука : Современное состояние и пути развития : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (г. Стерлитамак, 9 сент. 2015 г.). Стерлитамак, 2015. С. 5–7.
 18. *Пилипко Е. Н.* Трофическое влияние лося (*Alces alces L.*) на растительность в летний период на зарастающих вырубках Никольского района Вологодской области // Результаты научных исследований : сб. ст. междунар. науч.-практ. конф. (г. Тюмень, 15 февр. 2016 г.) : в 4 ч. Уфа, 2016. Ч. 4. С. 38–40.
 19. *Ровкач А. И.* Состояние сосновых культур в Негорельском учебно-опытном лесхозе, подверженных влиянию копытных, и мероприятия по его улучшению // Экология, лесоводство и охотничье хозяйство. 2011. № 1. С. 113–115.
 20. *Тишков А. А.* Некоторые аспекты взаимодействия млекопитающих-фитофагов с растительным покровом зональных экосистем // Тр. VII Зоогеогр. конф. М., 1979. С. 259–263.
 21. *Batzli G. O., Lesientre Ch.* The influence of high quality food on habitat use by arctic microtine rodents // Oikos. 1991. Vol. 60, № 3. P. 299–306.
 22. *Batzli G. O., Pitelka Fr. A.* Nutritional ecology of microtine rodents; food habits of lemmings near Barrow, Alaska // J. Mammol. 1983. Vol. 64, № 4. P. 648–655.
 23. *Thompson D. O.* The lemming emigration at Point Barrow, Alaska // Arctic. 1995. Vol. 8, № 1. P. 37–45.
 24. *Кучерук В. В.* Травоядные млекопитающие в аридных экосистемах внетропической Евразии // Млекопитающие в наземных экосистемах. М., 1985. С. 166–223.
 25. *Трофимов В. Н., Мушников А. А.* Лось, хищники и грибные болезни как факторы ослабления рекреационных ельников Московской области // Лесн. журн. 1991. № 2. С. 19–23.
 26. *Тишков А. А.* Растительноядные млекопитающие в экосистемах тундры // Млекопитающие в наземных экосистемах. М., 1985. С. 38–66.
 27. *Воццинин Л. А.* К методике изучения отавности пастбищных растений и травостоев // Пастбища и сенокосы. М., 1935. Вып. 1. С. 171–201.
 28. *Саблина Т. Б.* Копытные Беловежской пушчи. М., 1955. 191 с.
 29. *Филонов К. П.* Лось. М., 1983. 246 с.
 30. *Смирнов К. В.* Плотность населения лося и косули и их влияние на лесовозобновление по природным зонам Челябинской области : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Екатеринбург, 2009. 24 с.
 31. *Формозов А. Н.* Роль снежного покрова в жизни млекопитающих и птиц // Материалы к познанию флоры и фауны СССР. 1946. Вып. 5. С. 50–60.
 32. *Владышевский Д. В.* Экология лесных птиц и зверей (Кормодобывание и его биоэкологическое значение). Новосибирск, 1980. 264 с.
 33. *Калинин М. И.* Лес цел, и лосей много // Охота и охот. хоз-во. 1984. № 3. С. 10–11.
 34. *Динесман Л. В.* Влияние диких млекопитающих на формирование древостоев. М., 1961. 167 с.
 35. *Смирнов К. А.* Использование лосем (*Alces alces*) кормовых ресурсов в южной тайге при высокой плотности популяции // Зоол. журн. 1986. Т. 65, вып. 3. С. 436–443.

Образец для цитирования:

Пилипко Е. Н. Анализ трофической деятельности млекопитающих-фитофагов в различных биогеоценозах // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 439–444. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-439-444.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 598.283 (470.44)

ДИНАМИКА ЧИСЛЕННОСТИ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПОПУЛЯЦИИ КОБЧИКА (*FALCO VESPERTINUS* LINNAEUS, 1766) НА СЕВЕРЕ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

С. Ю. Серебрякова, Е. Ю. Мосолова, В. Г. Табачишин¹

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского

E-mail: ekmosolova@mail.ru

¹Саратовский филиал Института проблем экологии и эволюции
имени А. Н. Северцова РАН

E-mail: tabachishinvg@sevin.ru

На основе полевых исследований, проведенных в 2011–2016 гг. в пределах Саратовской области и сопредельных территорий, и анализа данных литературы рассматривается динамика численности кобчика. Показано, что на обширной территории заволжской части региона *Falco vespertinus* представлен в настоящее время стабильными популяциями, хотя на протяжении последних нескольких десятилетий XX в. здесь отмечалось некоторое сокращение его численности. К настоящему времени правобережные поселения сокола можно охарактеризовать как очаговые, а численность *F. vespertinus* в таких поселениях неуклонно снижается.

Ключевые слова: *Falco vespertinus*, динамика, численность, популяция, Саратовская область.

S. Yu. Serebryakova, E. Yu. Mosolova, V. G. Tabachishin

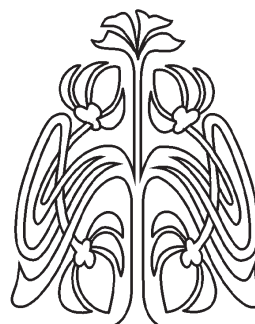
Dynamics of the Number and Current State of Population Red-footed Falcon
(*Falco Vespertinus* Linnaeus, 1766) in the North of the Lower Volga Region

The abundance dynamics of *Falco vespertinus* is considered on the basis of our field surveys carried out within the Saratov region and adjacent territories in 2011–2016 and analysis of the literature data. It is shown that *F. vespertinus* is now presented by stable populations in the spacious territory of the Trans-Volga part of the region. However, some reduction of its abundance was registered here for the last several decades of the 20th century. Currently, the falcon populations in the Volga right-bank region can be characterized as mosaic, and the *F. vespertinus* abundance in such settlements steadily decreases.

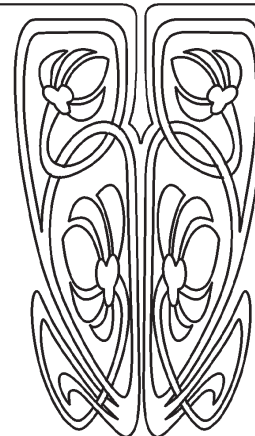
Key words: *Falco vespertinus*, dynamics, abundance, population, Saratov region.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-445-450

Мелкие сокола, как и все хищные птицы, замыкают пищевые цепи, поэтому особенно уязвимы к антропогенным изменениям окружающей природной среды. Уязвимость усиливается по той причине, что практически все они являются евразийско-африканскими трансконтинентальными мигрантами и подвергаются воздействию разнообразных факторов в период миграций и на зимовках. В связи с этим необходим постоянный мониторинг численности этих видов и исследование деталей биологии и экологии в меняющихся условиях среды обитания. Это позволит выявить адаптации хищников



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





к измененной семиаридной среде и разработать стратегии охраны уязвимых видов.

Кобчик (*Falco vespertinus* **Linnaeus**, 1766) – уязвимый, с сокращающейся в пределах ареала численностью вид. Его гнездовой ареал охватывает территорию от центральной и южной Европы до Предкавказья, Алтая, оз. Байкал, Китайской Джунгарии. Южная граница ареала проходит через Сербию, Болгарию, Украину, Юг России и Северный Казахстан. Северная граница распространения доходит до 61–62° с.ш. [1–3]. Общая численность вида согласно последним данным продолжает снижаться [4], кобчик внесен в Приложение МСОП [5] и в Приложение к Красной книге РФ как уязвимый вид [6]. В сопредельных регионах, севернее Саратовской области, он всюду редок. В настоящее время на территории Ульяновской области известны две встречи летных выводков, однако гнезд и птенцов, подтверждающих гнездование на территории области, не найдено [7]. Вид встречается в период миграций и кочевок, но в тех районах, где на пролете этот вид относился к группе массовых, на рубеже XX–XXI столетий изредка встречались лишь единичные особи [8]. В Пензенской области единичные пары на гнездовании отмечены в Никольском, Сердобском, Шемышейском, Белинском, Кондольском, Пачелмском районах. Численность гнездовой популяции оценивается в 20–30 гнездящихся пар [9]. В Самарской области – это относительно обычный вид, размножение которого главным образом приурочено к остепненному Заволжью. В Тамбовской области до 1970-х гг. был широко распространен в открытых ландшафтах по всей территории. В последующий период численность кобчика в данном регионе значительно снизилась и в настоящее время он является очень редким видом. Во время осеннего пролета наблюдаются скопления кобчиков до 20–30 особей [10]. В Воронежской области был обычным и широко распространенным видом до середины XX в. [11]. Примерно с середины 1960-х гг. численность кобчика резко снижается и вскоре достигает крайне низких значений [12, 13]. Так, по данным П. Д. Венгерова с соавторами [13], которые обследовали различные ландшафты Воронежской области в 2003–2006 гг., кобчики встречались крайне редко, главным образом на пролете, а на преобладающей территории региона кобчик не гнездится. Однако в 2007 г. было обнаружено уникальное для области гнездование кобчика в Поворинском и Борисоглебском районах в лесополосах в окрестностях с. Вихляевка на границе с Саратовской и Волгоградской областями.

В регионах, расположенных южнее Саратовской области, на современном этапе относительно обычный вид в заволжских районах. Так, в волгоградском Заволжье сейчас может гнездиться, очевидно, около 5–10 тыс. пар. Примерно столько же кобчиков обитает в настоящее время и на юго-востоке Ростовской области [14].

Материал и методы

Для выявления динамики популяции кобчика на севере Н. Поволжья в XIX–XX вв. был проведен анализ литературы. Полевые исследования по изучению распространения и тенденций динамики численности кобчика были проведены на севере Н. Поволжья в 1998–2016 гг. В качестве основного метода исследований использовались пешие и автомобильные учеты на постоянных, не строго фиксированных маршрутах [15], а также комбинированный вариант метода картографирования [16]. При учете на автомобильных маршрутах в заволжских районах Саратовской области ширина учетной полосы составляла 150 м. Полученные количественные характеристики пересчитывались в показатели видовой обилия: число пар (или особей) на единицу площади. В процессе наблюдений наносили на карту (масштаба 1: 100 000) все места гнездования кобчика. Полученные данные закартированы на основе равноугольной картографической проекции Меркатора (с квадратами 10×10 км), использованной при составлении Атласа гнездящихся птиц Европы [17]. Статистическая обработка и картографирование полученных материалов выполнялись с применением программ Mapinfo 8.5, Statistica 6.0.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований было выяснено, что кобчик на территории региона размножается спорадично. Наиболее стабильные поселения хищника известны в заволжской части, где на протяжении последних нескольких десятилетий прошлого века отмечалось некоторое сокращение его численности. К настоящему времени правобережные поселения сокола можно охарактеризовать как очаговые, а численность особей в таких поселениях неуклонно снижается.

Для установления динамики численности кобчика в регионе был проведен анализ литературы с XIX в. по настоящее время. Численность вида в Саратовской области в период с XVIII в. до середины XIX в. из-за отсутствия достоверных сведений точно оценить невозможно. Опираясь на косвенные сведения И. И. Лепехина [18], П. С. Палласа [19] и М. Н. Богданова [20],



можно лишь предположить обычный характер встреч кобчика на всей территории изучаемого региона. Так, по данным М. Н. Богданова [20], в середине XIX в. вид был многочислен в черноземных степях Поволжья, где по балкам и долинам небольших рек широко распространены естественные лесонасаждения. В конце XIX в. повсеместные встречи смешанных с грачами и обыкновенной пустельгой гнездовых колоний кобчика были известны из поймы р. Хопер Балашовского уезда [21]. На основе анализа географии коллекционных сборов вероятный характер носило гнездование вида в рощах осокорей у с. Мирное Ровенского района, в осиновых колках у с. Чирково Балаковского района, в пределах Дьяковского леса Краснокутского района, в пойменном лесу р. Терсы в окрестностях с. Еловатки Самойловского района [22]. В первой половине XX в. плотность населения и общая численность оставались высокими на протяжении многих десятилетий. Например, П. Н. Козловский [23] в пойме р. Б. Иргиз у с. М. Таволожка Пугачевского района на площади 0.5 га в 1939 г. отметил три гнезда, в 1940 г. в искусственных сосновых насаждениях у с. Дьяковки Краснокутского района на маршруте в 2 км – 6 жилых гнезд, в 1941 г. в сосновых насаждениях в окрестностях с. Матвеевки Духовницкого района на маршруте протяженностью 3 км – 3 гнезда. В результате проведенных учетов в конце июня 1940 г. в пределах Краснокутских лесных полос плотность населения вида составляла 0.7 пары/га [24].

Во второй половине XX в. Л. А. Лебедева проводила эколого-фаунистические исследования птиц саратовского Заволжья. В своих работах она приводит и данные по численности кобчика. Гнездовая численность вида летом 1960 и 1961 гг. изменялась от 0.45 особи/км маршрута в пределах Духовницкого района до 0.15 – в Озинском [25]. Численность данного вида на территории саратовского Заволжья постепенно уменьшалась при продвижении от Иргизского физико-географического района (0.07 особи/км маршрута) к Узени-Ерусланскому (0.06) и Средне-Узенскому (0.01) участкам [26].

В 1950–1970-х гг. в СССР проходила широкомасштабная правительственная программа по агролесомелиорации степей, в результате которой на юге России и в Поволжье появилось множество искусственных лесонасаждений разного типа и назначения, в том числе лесополос, лесных массивов, «зеленых зон» вокруг крупных городов и сёл и др. [27, 14]. Расширялась сеть прудов и создавалась сеть оросительных кана-

лов. А также проводилась массовая кампания по подъему целинных и залежных земель, в результате которой вскоре были распаханы миллионы гектаров сухостепных пастбищ. Проводимые изменения степных ландшафтов привели к трансформации распространения и численности кобчика и многих других животных, как в положительную, так и в отрицательную сторону [14]. Широкомасштабное применение инсектицидов в сельском хозяйстве негативно сказалось на популяции сокола севера Н. Поволжья. Кобчики исчезли из многих мест прошлого гнездования, а в наиболее стабильных поселениях численность неуклонно снижалась вплоть до 1990-х гг. В отношении Правобережья тенденция снижения обилия вида отчетливо просматривалась начиная с 1970-х гг. [22].

В 1990-х гг. состояние гнездовых колоний несколько стабилизировалось, и число сообщений о регистрации размножения сокола возросло. Например, несколько десятков гнезд сокола найдено в дубовом лесу по р. Б. Иргиз в окрестностях с. Таволожки Пугачевского района, колония кобчиков в несколько десятков пар известна (1989–1990 гг.) из района с. Усатово Краснокутского района, 8 пар соколов гнездятся в старом грачевнике у пруда в окрестностях с. Дьяковки и др. В самом Дьяковском лесу кобчик гнездится в основном отдельными парами [28]. Относительно большая колония этих птиц из 14 гнезд, помещавшихся в старых сорочьих гнездах, отмечена в лесопосадках около р. Бизюк, существуют достоверные материалы о гнездовом скоплении (около 30 пар) соколов в долине р. Волги между селами Н. Банновка и Белоглинское [28].

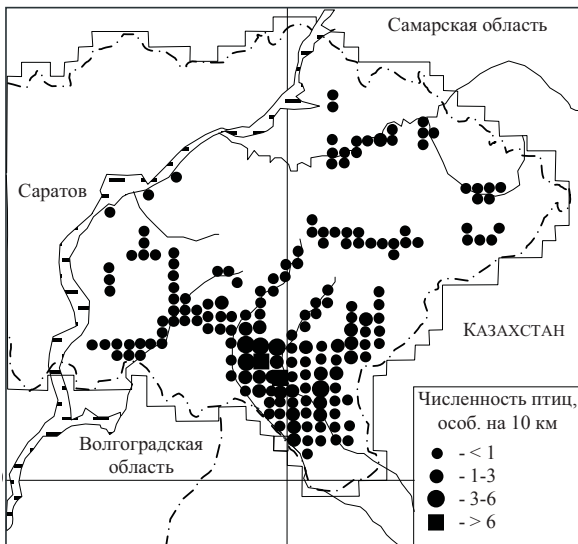
На современном этапе кобчик стал очень редким видом в правобережных районах области. На гнездовании вид отмечен в Калининском, Екатериновском, Аркадакском и Балашовском районах. На данной территории условно гнездится 15–20 пар [29]. В первых числах июня 2008, 2015 гг. подтверждено его гнездование для окрестностей с. Спаское на севере Вольского района вблизи границы с Ульяновской областью. В начале XXI в. регулярно гнезвился на одиночно стоящих деревьях или в небольших рощах в пределах Национального парка «Хвалынский» [30], однако в настоящее время на данной территории не регистрируется. Правобережные поселения сокола можно охарактеризовать как редкие и очаговые.

Одна из наиболее значительных по численности колония кобчиков в 2000–2001 гг. известна из окрестностей хут. Сысоев Александрово-Гайского района, где ежегодно размножается



около 70–85 пар. Однако учеты 2014–2015 гг. свидетельствуют о сокращении колонии в данном местообитании почти в два раза.

Гнездование кобчика в заволжских районах Саратовской области приурочено главным образом к лесопосадкам вдоль автомобильных дорог (рисунок). Учеты численности соколов, проведенные 11–13 июня 2005 г. вдоль автомобильной трассы Красный Кут – Александров Гай на территории четырех административных районов южного Заволжья, показали, что кобчики регулярно встречаются на маршруте от с. Новотулки Питерского района и восточнее. В пределах Краснокутского административного района вдоль указанной автомобильной трассы на участке протяженностью около 50 км зарегистрированы единичные гнездовья соколов общей численностью 22 гнездящиеся пары. При продвижении по маршруту в восточном направлении плотность населения кобчиков постепенно возрастает. В районе с. Крепость Узень среднее обилие соколов на гнездовании составило 1.2 пары/км пути, от с. Дмитриевки до районного центра в пределах Новоузенского административного района распределение изучаемого вида характеризовалось как равномерное с плотностью населения до 2.6 пары/км маршрута [22].



Численность кобчика *Falco vespertinus* в саратовском Заволжье

В полевом сезоне 2011–2012 гг. на этом же маршруте были осуществлены повторные учеты численности соколов. Первая пара кобчиков в лесных насаждениях вдоль автомобильной трассы Красный Кут – Александров Гай была отмечена на 28-м километре пути приблизительно в районе с. Ждановка Краснокутского

административного района. Первая относительно крупная колония, насчитывающая не менее 25 пар изучаемых птиц, встречена и обследована в районе 85-го километра трассы. От точки первой встречи гнездящейся пары до участка обнаружения плотной колонии численность соколов постепенно нарастала и составила в среднем 1.4 пары/км пути. Еще более крупное (до 35 пар) поселение вида встречено в районе 105-го километра учетного маршрута. От данного участка в пределах Новоузенского и Александрово-Гайского районов распределение соколов было относительно равномерным, а средняя численность составила 2.7 пары/км пути. Всего в ходе учетов 2006 г. на указанном маршруте от с. Ждановка до окрестностей пос. Александров Гай 14 мая было учтено 475 пар изучаемых птиц. В лесополосах между городами Энгельс и Красный Кут кобчик представлен единичными парами, средняя численность составляет 0.12 пары/100 км.

В июне 2013 г. изучаемые птицы в пределах восточных заволжских районов (Дергачевского, Озинского и Перелюбского) превосходили по встречаемости обыкновенную пустельгу в 1.8–2.4 раза. Учеты, осуществленные в указанном полевом сезоне 25 июня в окрестностях с. Давыдовка Пугачевского административного района, позволили установить количественное соотношение данных видов близкое к 1 : 1.

По результатам учетов 2015 г. в Перелюбском, Ивантеевском, Озинском районах области плотность населения изучаемого вида составила 0.5 пары/км. Несколько выше данный показатель в центральных районах Заволжья (Ершовский, Дергачевский районы). Здесь кобчик гнездится как колониями, так и отдельными парами, в том числе на линиях электропередач. Так, например, в лесопосадках на участке автотрассы с. Сафаровка – г. Ершов численность кобчика составила 1.6 пары/км пути. На территории Александрово-Гайского и Новоузенского районов между населенными пунктами Варфоломеевка – Александров Гай – хут. Монахов – хут. Тимошин – с. Дюрское численность вида составила 2.3 пары/км.

Численность саратовской группировки кобчиков на рубеже столетий оценивалась в 3000–5000 пар [31]. В 2005 г. определяли ее нижний предел в 900–1200 условных пар [22]. В середине первого десятилетия нового столетия количественные показатели вида на большей части территории севера Н. Поволжья были стабильными, однако в правобережных районах региона уже наметилась тенденция к снижению, в результате за десятилетний период числен-



ность вида на данной территории сократилась более чем в 2 раза. По данным некоторых исследователей [13, 14], проводивших изучение кобчика в сопредельных с Саратовской областью регионах, исчезновение вида, вероятно, связано с сокращением численности сороки (*Pica pica*) – основного гнездопоставщика для соколов, которую из лесополос вытеснил прогрессирующий в последние 10–15 лет тетеревиатник (*Accipiter gentilis*). Вероятно, в местах гнездования сороки и соответственно кобчика, находящихся вдали от лесных массивов, тетеревиатник отсутствует или очень редок. Кроме того, в юго-западных районах саратовского Правобережья возобновилась химическая обработка сельскохозяйственных угодий, что может очень негативно сказаться на правобережной популяции кобчика.

В заволжских районах в настоящее время численность вида относительно стабильна, однако локально произошло снижение численности в колониальных поселениях, вероятно, из-за усыхания и выгорания гнездопригодных местообитаний. Вид рекомендуется к внесению в третье издание Красной книги Саратовской области.

Список литературы

1. Дементьев Г. П. Отряд Хищные птицы // Птицы Советского Союза : в 6 т. М. : Сов. наука, 1951. Т. 1. С. 101–165.
2. Степанян Л. С. Конспект орнитологической фауны России и сопредельных территорий (в границах СССР как исторической области). М. : Академкнига, 2003. 808 с.
3. Purger J. J. Numbers and distribution of Red-footed Falcons (*Falco vespertinus*) breeding in Voivodina (northern Serbia): a comparison between 1990–1991 and 2000–2001 // Belg. J. of Zool. 2008. Vol. 138, № 1. P. 3–7.
4. BirdLife International European Red List of Birds. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities, 2015. 69 p.
5. International Union for Conservation of Nature (IUCN). 2011. The 2011 IUCN Red List of Threatened Species. URL: <http://www.iucnredlist.org/> (дата обращения: 25.07.2016).
6. Красная книга Российской Федерации (животные). М. : Астрель, 2001. 862 с.
7. Коренов М. В., Бородин О. В. Кобчик *Falco vespertinus* Linnaeus, 1766 // Красная книга Ульяновской области. М. : Буки Веди, 2015. С. 444–445.
8. Барабашин Т. О. Где когда-то ходил Бутурлин // Мир птиц : Информ. бюл. Союза охраны птиц России. 2002. № 2 (23). С. 37–38.
9. Фролов В. В., Коркина С. А. Кобчик *Falco vespertinus* Linnaeus, 1766 // Красная книга Пензенской области. Пенза : ОАО «Пензенская правда», 2005. Т. 2. Животные. С. 135.
10. Соколов А. С., Лада Г. А. Кобчик *Falco vespertinus* Linnaeus, 1766 // Красная книга Тамбовской области. Тамбов : Юлис, 2012. С. 257.
11. Барабаш-Никифоров И. И., Семаго Л. Л. Птицы юго-востока Чернозёмного центра. Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1963. 210 с.
12. Белик В. П. Птицы степного Придонья : Формирование фауны, ее антропогенная трансформация и вопросы охраны. Ростов н/Д : Изд-во РГПУ, 2000. 376 с.
13. Венгеров П. Д., Сапельников С. Ф., Нумеров А. Д., Соколов А. Ю., Курприянов А. А. Особенности пространственного размещения и современного состояния кобчика в Воронежской области // Изучение и охрана хищных птиц Северной Евразии : материалы V междунар. конф. по хищным птицам Сев. Евразии. Иваново : Изд-во Ивановского ун-та, 2008. С. 207–210.
14. Белик В. П., Ветров В. В., Милобог Ю. В., Гузуева Е. В. Динамика ареала и численности кобчика на юге России // Хищные птицы в динамической среде III тысячелетия : состояние и перспективы : тр. VI междунар. конф. по соколообразным и совам Сев. Евразии. Кривой Рог : ФЛ-П Чернявский Д. А., 2012. С. 87–122.
15. Равкин Е. С., Челинцев Н. Г. Методические рекомендации по комплексному маршрутному учету птиц / Всесоюз. науч.-исслед. ин-т охраны природы и заповедного дела. М. : ВНИИприроды, 1990. 36 с.
16. Tomialojc L. The combined version of mapping method // Proc. VI Intern. Conf. Bird Census Work. Gottingen, 1980. P. 92–106.
17. The EBCC Atlas of European Breeding Birds. Their Distribution and Abundance / eds. E. J. M Hagemeyer, M. J. Blair. L. : T. & A. D. Poyser, 1997. 903 p.
18. Лепехин И. И. Записки путешествия академика Лепехина // Полн. собр. ученых путешествий по России. СПб. : Имп. АН, 1821. Т. 3. С. 119–365.
19. Паллас П. С. Путешествие по разным провинциям Российской империи. СПб. : Имп. АН, 1809. 657 с.
20. Богданов М. Н. Птицы и звери черноземной полосы Поволжья. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1871. Т. 1, № 1. С. 4–158.
21. Силантьев А. А. Фауна Падов, имения В. Л. Нарышкина Балашовского уезда Саратовской губернии // Естественно-исторический очерк имения Пады. СПб. : Тип. Е. Евдокимова, 1894. С. 225–437.
22. Завьялов Е. В., Шляхтин Г. В., Табачишин В. Г., Якушев Н. Н., Хрустов И. А., Мосолова Е. Ю. Птицы севера Нижнего Поволжья : в 4 кн. Кн. II. Состав орнитофауны. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2005. 324 с.
23. Козловский П. Н. К орнитофауне Саратовской области // Учен. зап. Саратов. гос. пед. ин-та. Фак. естествознания. 1949. Вып. 13. С. 55–126.
24. Мальчевский А. С. Гнездование птиц в лесных полосах Заволжья // Учен. зап. Ленингр. ун-та (сер. биол.). 1950. № 134. С. 67–78.



25. Лебедева Л. А. Опыт картирования распространения и плотности населения птиц в саратовском Заволжье // Материалы III Всесоюз. орнитол. конф. Львов : Из-во Львов. ун-та, 1962. Кн. 2. С. 69–70.
26. Лебедева Л. А. Птицы саратовского Заволжья (эколого-фаунистические особенности орнитофауны) : дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1967. 220 с.
27. Доброхвалов В. П. Очерк истории степного лесоразведения. М. : Изд-во МГУ, 1950. 208 с.
28. Завьялов Е. В., Шляхтин Г. В., Пискунов В. В., Лебедева Л. А., Табачишин В. Г., Подольский А. Л., Саранцева Е. И., Баюнов А. А., Якушев Н. Н., Кочетова И. Б. Хищные птицы Саратовской области // Беркут : Укр. орнитол. журн. 1999. Т. 8, вып. 1. С. 21–45.
29. Беляченко А. А., Беляченко А. В. Квадрат 38UMC2. Саратовская область // Фауна и население птиц Европейской России. Ежегодник Программы «Птицы Москвы и Подмосковья». № 5. М. : КМК Scientific Press, 2015. С. 279–284.
30. Зав'ялов С. В., Табачишин В. Г., Шляхтин Г. В., Якушев М. М. Гніздова фауна птахів національного парку «Хвалінський» (Саратовська область, Росія) // Пріоритети орнітологічних досліджень: матеріали і тези доповідей VIII наук. конф. орнітологів заходу України, присвяч. пам'яті Густава Бельке (24.07.1810–03.03.1873). Львів ; Кам'янець-Подільський : Видавництво Кам'янець-Подільського держав. ун-та, 2003. С. 127–128.
31. Антончиков А. Н., Пискунов В. В. Численность хищных птиц, гнездящихся в Саратовской области // Материалы IV конф. по хищным птицам Северной Евразии. Пенза : Изд-во Пенз. ун-та, 2003. С. 126–128.

Образец для цитирования:

Серебрякова С. Ю., Мосолова Е. Ю., Табачишин В. Г. Динамика численности и современное состояние популяции кобчика (*Falco Vespertinus* Linnaeus, 1766) на севере Нижнего Поволжья // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 445–450. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-445-450.

УДК 581.526.33

ДИНАМИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ И НАКОПЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ГЕНЕЗИСЕ ВОДРАЗДЕЛЬНЫХ БОЛОТ ЦЕНТРАЛЬНОЙ РОССИИ

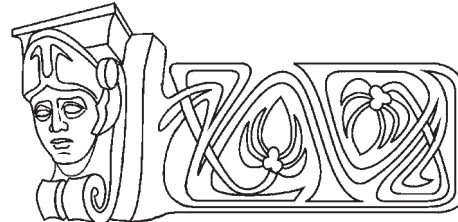
Е. М. Волкова¹, С. В. Горелова², Д. А. Чекова¹

¹Тулский государственный университет

E-mail: convallaria@mail.ru

²Институт повышения квалификации и профессиональной переподготовки работников образования, Тула

E-mail: salix35@gmail.com



В статье рассматривается динамика экологических условий в процессе развития водораздельных болот карстово-суффозонного происхождения. Показано, что генезис болот зависит от состояния окружающих ландшафтов, типа подстилающих пород и особенностей водно-минерального питания, что приводит к различиям в аккумуляции химических элементов в торфяных отложениях. Для каждого элемента определен «природный фон», относительно которого показаны превышения, связанные с антропогенным воздействием. По накоплению элементов в поверхностных горизонтах торфяных отложений проведена оценка экологического состояния региона.

Ключевые слова: болотные экосистемы, генезис, торфяная залежь, химические элементы.

The Dynamic of Ecological Conditions and Accumulation of Chemical Elements in Genesis of Watershed Mires of Central Russia

E. M. Volkova, S. V. Gorelova, D. A. Chekova

The article shows the dynamic of ecological conditions during development of watershed mires of karst origin. The genesis of mires depends

on state of surrounding landscapes, types of bedrocks and hydrology. All these features lead to differences in accumulation of chemical elements in peat deposits. For each element the natural background was defined. The exceedances of natural background indicate anthropogenic impact. By this way, ecological situation of the region was defined.

Key words: mire ecosystems, genesis, peat deposits, chemical elements.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462

Болотные экосистемы характеризуются способностью аккумулировать химические вещества, приносимые как атмосферными осадками, так и грунтовыми и поверхностными водами. Такие вещества накапливаются в растениях и с отмиранием последних сохраняются в торфе. В результате торфяная залежь консервирует как биогенные элементы, так и поллютанты, что позволяет рассматривать ее как «депо» химических веществ и элементов, которые аккумулировались в течение всех этапов развития болота.



Содержание различных элементов по профилю торфяных залежей является индикатором экологической ситуации окружающих ландшафтов в разные временные периоды развития болота. При этом накопление поллютантов в верховом торфе болот свидетельствует об атмосферном переносе загрязняющих агентов [1–5]. Низинные торфа формируются при преимущественном питании растений грунтовыми или поверхностными водами [6–10] и являются индикаторами эдафических параметров ландшафтов.

Аккумуляция веществ и элементов происходит в разных геолого-гидрологических условиях болот, что определяет характер растительности и торфа. Это позволяет на основании результатов ботанического анализа торфяных отложений реконструировать экологические условия на каждом этапе развития болотной экосистемы и выявить взаимосвязь аккумуляции комплекса химических (в том числе токсичных) элементов и характера техногенной нагрузки. Подобные исследования важны для выявления роли природных и антропогенных факторов в оценке экологического состояния регионов.

Объекты и методы

Исследования проводили на территории Тульской области, характеризующейся высоким уровнем промышленного загрязнения [11]. Модельными объектами являлись водораздельные болота карстово-суффозионного происхождения, различающиеся по возрасту, интенсивности прироста торфа, составу и структуре торфяных отложений [12].

Болото Клюква (рис. 1) образовалось в понижении зандровых равнин по правому берегу р. Оки и окружено хвойно-широколиственным лесом. Болото занимает площадь 1 га и подстилается флювиогляциальными песками. Глубина торфяной залежи 2,7 м. Растительность представлена грядово-мочажинным комплексом фитоценозов с сосново-пушицево-сфагновыми сообществами на грядах (*Pinus sylvestris* – *Eriophorum vaginatum* – *Sphagnum magellanicum* + *S. angustifolium*) и кустарничково-сфагновыми ценозами (*Oxycoccus palustris* – *Sphagnum angustifolium* + *S. fallax*) в мочажинах. Олиготрофный характер растительности подтверждается свойствами болотных вод: pH = 2,8–2,9 и минерализация – 42 мг/л.

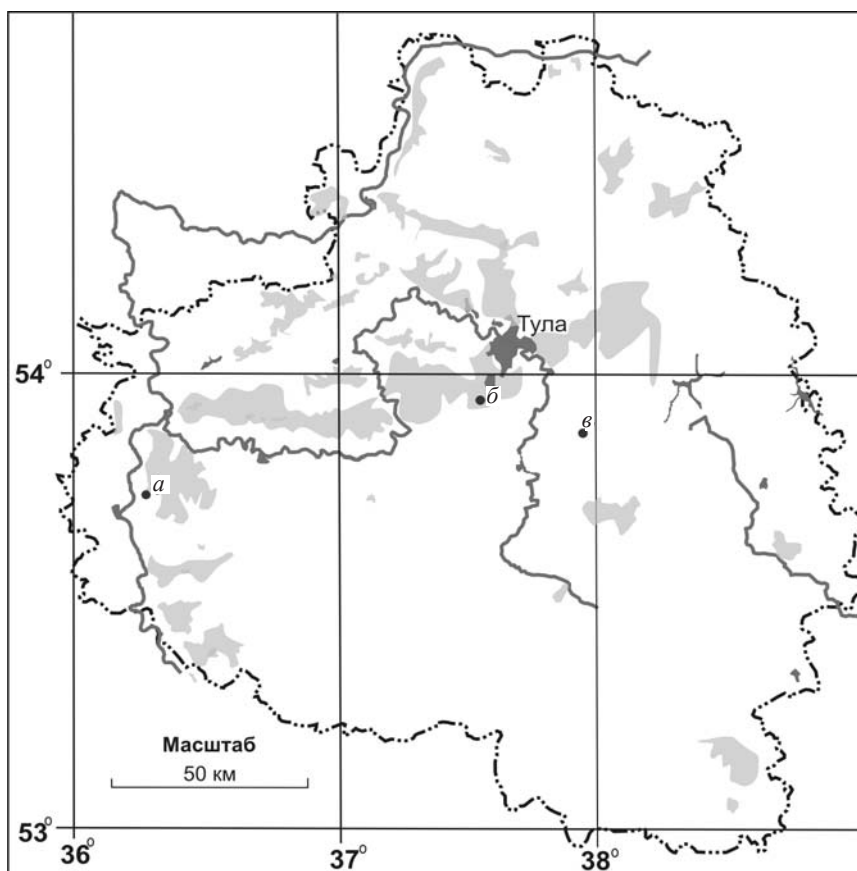


Рис. 1. Схема расположения объектов исследования: а – болото Клюква; б – болото Кочаки; в – болото Быковка



Болото Кочки сформировано в глубоком (7–8 м) понижении, являющемся частью комплекса карстово-суффузионных болот д. Ясная Поляна, образование которых связано с неотектоническими процессами [13, 14]. Окружение – широколиственный лес, залежи. Болото занимает площадь 0,5 га и подстилается озерными глинами. Торфяная залежь состоит из придонной и сплавиной частей, которые разделены «линзой» воды. В центральной части сплавины сформированы мезотрофные (*Rhynchospora alba* – *Carex rostrate* – *Sphagnum angustifolium* и *Chamaedaphne calyculata* + *Oxycoccus palustris* – *Phragmites australis* – *Sphagnum magellanicum* + *S. angustifolium*) сообщества. В таких сообществах уровень болотных вод залегает близко к поверхности (УБВ = –15 см) и минерализация болотных вод низка – 32–40 мг/л.

Болото Быковка является частью крупного комплекса карстово-суффузионных болот (53 объекта), расположенного на границе широколиственных лесов и лесостепи [15]. Болото занимает площадь 0,2 га. Глубина торфяных отложений – около 9 м. Залежь подстилается озерными глинами. Растительность представлена мезоолиготрофным сообществом *Carex rostrata* + *C. lasiocarpa* – *Sphagnum fuscum* + *S. magellanicum* ценозом с участием *Oxycoccus palustris*, *Rhynchospora alba*, *Hammarbya paludosa* и *Carex limosa* (УБВ = –10 см от поверхности болота, минерализация вод – 48 мг/л).

На болотах проводили отбор образцов торфа в наиболее глубокой части при помощи торфяного бура. В образцах определяли степень разложения торфа (%) и состав растительных остатков [16]. На основании результатов ботанического анализа торфа [17] реконструировали этапы развития болот. Применение шкал Д. Н. Цыганова [18] и программы Ecoscale [19] позволило охарактеризовать экологические условия на разных этапах развития болот и проследить их динамику в процессе развития болотных экосистем. Экологическими параметрами оценки являлись: влажность биотопа (*HD*) (в том числе переменность увлажнения – *FH*), трофность (*TR*), богатство азотом (*NT*), кислотность (*RC*) и освещенность (*LC*). Для определения времени начала болотообразовательного процесса и «возраста» палеосообществ проводили определение абсолютного возраста торфяных образцов в Радиоуглеродной лаборатории Института географии РАН (Москва). Полученные датировки калибровали в программе CalPal. В образцах торфа определяли содержание химических элементов с использованием рентген-флюоресцентного

анализа (РФА) (Институт проблем экологии и эволюции им. А. Н. Северцова РАН) на спектрометре S2 PICOFOX (производитель Bruker AXS, Германия). Результаты сравнивали с кларком в почве по каждому элементу [20–24] и ПДК [25], что позволило определить интенсивность аккумуляции элементов в торфяных залежах болот и охарактеризовать экологические условия региона в прошлом и настоящем.

Результаты и их обсуждение

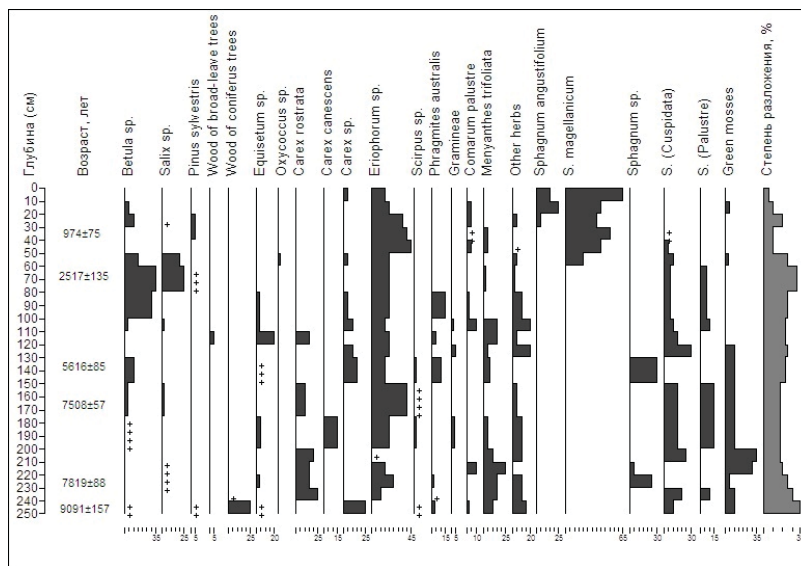
Проведенный ботанический анализ торфяных отложений модельных болот позволил выявить различия в их составе (рис. 2), что явилось основой для реконструкции экологических условий (таблица) и выявления причин разной интенсивности аккумуляции комплекса химических элементов в торфах (рис. 3).

Болото Клюква характеризуется переходным типом залежи, которая образована низинными, переходными и верховыми торфами (см. рис. 2, а). Это свидетельствует об изменении водно-минерального питания в процессе развития болота.

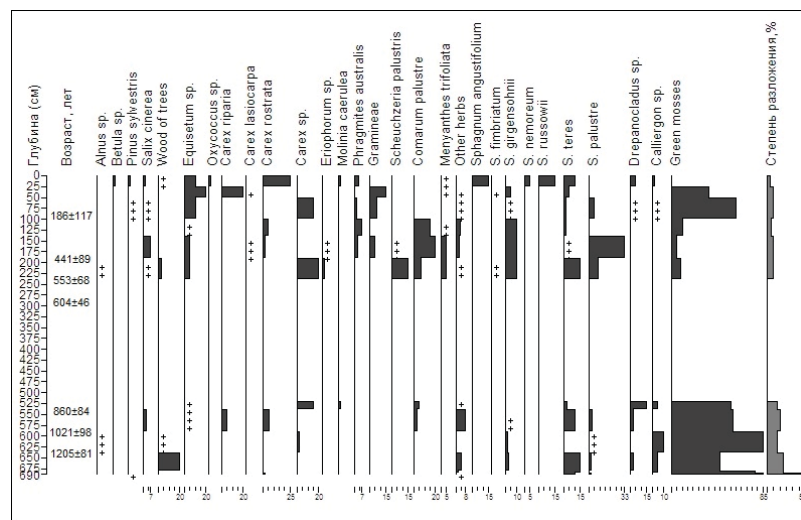
Реконструкция экологических условий показала изменчивость разных факторов (см. таблицу). Так, увлажнение болотного биотопа слабо менялось – параметр влажности имеет баллы 15,3–16,3, что позволяет относить палеосообщества к сыро-лесолуговой группе. При этом наибольшей влажностью характеризовались ранние этапы развития болота. Переменность увлажнения имеет сходную тенденцию изменчивости. Условия среды варьировали от кислых до слабокислых (*RC* = 4,5–6,1). Показатель освещенности характеризует болото как открытое и только на последнем этапе в результате поселения сосны значения несколько изменяются (*LC* = 3,2–3,9).

Наиболее значимыми факторами в развитии экосистемы являются показатели трофности субстрата, в особенности его обеспеченность азотом (см. таблицу). На начальных этапах развития условия характеризовались как гликомезофитные и геминитрофильные. По мере роста болота происходило обеднение питания (*TR* снижается с 5,7 до 4,4; *NT* – с 4,6 до 2,8), что обусловлено свойствами вод и состоянием окружающих ландшафтов [26].

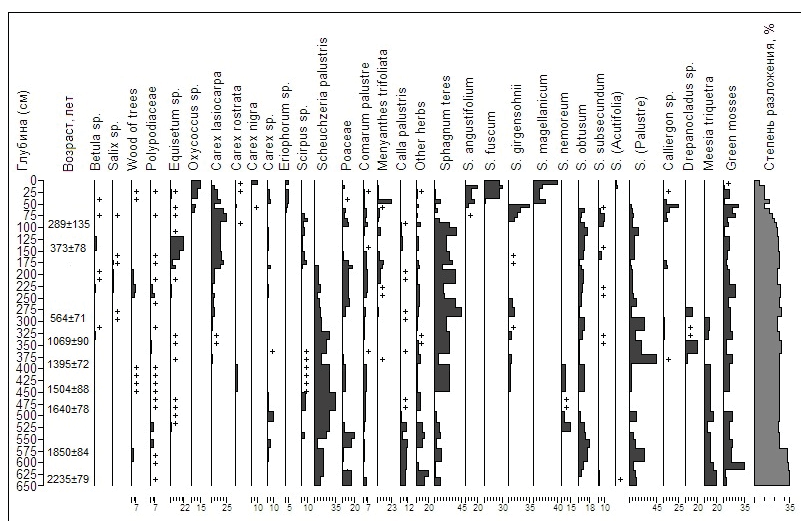
Динамика экологических параметров, наряду с результатами химического анализа и радиоуглеродного датирования торфов, позволила реконструировать этапы развития болота. Начало болотообразовательного процесса приурочено к бореальному периоду голоцена и, как показал



а



б



в

Рис. 2. Стратиграфические диаграммы торфяных отложений болот Клюква (а), Кочаки (б) и Быковка (в)



**Параметры экологических шкал для палеосообществ болот Клюква (а),
Кочаки (б) и Быковка (в)**

Глубина, см	Экологические шкалы					
	HD*	FH	TR	NT	RC	LC
0–10	15,4	3,0	4,5	3,5	5,3	3,9
10–20	15,4	3,2	4,4	3,5	4,5	3,5
20–30	15,3	3,8	4,4	4,1	5,3	3,6
30–40	15,8	2,8	4,4	3,4	5,1	3,3
40–50	16,2	2,8	4,4	2,8	4,5	3,2
50–60	15,6	3,6	4,1	3,8	5,4	3,4
60–80	15,5	3,6	4,4	4,1	5,7	3,4
80–100	15,4	5,0	5,4	5,1	6,1	3,6
100–110	15,8	4,8	5,2	4,9	6,1	3,6
110–120	15,9	4,8	5,3	4,5	5,7	3,5
120–130	16,1	3,3	4,5	3,2	4,5	3,6
130–150	16,0	4,4	5,8	5,1	5,8	3,5
150–175	15,9	3,9	4,9	4,1	4,9	3,8
175–200	15,9	3,8	5,0	4,2	5,4	3,7
200–210	16,2	3,3	4,5	3,2	4,5	3,5
210–220	16,3	3,8	4,6	3,5	4,7	3,6
220–230	15,9	4,9	5,3	4,6	5,8	3,5
230–240	15,9	4,5	5,1	3,9	5,4	3,6
240–250	15,6	4,7	5,7	4,6	5,9	3,5

а

Глубина, см	Экологические шкалы					
	HD	FH	TR	NT	RC	LC
0–25	15,6	4,7	5,1	4,5	6,2	3,7
25–50	16,2	4,7	5,6	4,8	7,0	3,9
50–100	15,4	5,6	5,7	5,2	6,8	3,8
100–150	15,9	5,1	5,7	4,6	5,8	3,5
150–200	16,1	4,8	5,2	4,2	5,3	3,1
200–250	16,3	4,0	4,8	4,1	5,5	3,6
Вода						
520–550	16,1	4,2	5,8	4,3	5,7	3,3
550–600	16,1	4,0	5,7	4,8	6,2	3,5
600–650	16,2	4,0	4,9	5,0	8,0	3,5
650–680	16,1	3,0	5,3	4,0	5,0	3,7
680–690	15,6	5,0	4,4	4,5	5,5	3,0

б

Глубина, см	Экологические шкалы					
	HD	FH	TR	NT	RC	LC
0–10	15,4	4,4	5,1	3,6	5,7	2,9
10–20	16,1	4,4	4,7	4,3	5,6	3,3
30–40	15,8	3,8	4,5	3,9	5,3	3,3
40–50	15,8	3,9	4,7	4,1	5,3	3,4
50–60	15,9	3,9	4,9	3,8	5,5	3,5
60–70	15,8	4,4	4,9	4,2	5,7	3,5
70–80	16,3	4,0	5,2	3,8	5,2	3,7
80–90	16,4	4,1	5,5	4,1	5,6	3,8
90–100	16,5	4,4	5,5	4,4	5,8	3,4
100–120	16,3	4,1	5,7	4,3	6,0	3,8
150–160	16,1	4,3	5,8	4,7	6,0	3,6
160–170	16,3	4,4	5,1	4,6	5,6	3,8
170–180	16,4	4,4	5,3	4,4	5,4	3,2
180–190	16,3	4,2	5,7	4,4	5,8	3,6
200–220	16,3	4,5	5,1	4,6	5,9	3,4
220–240	16,3	4,5	5,6	4,9	6,1	3,2
240–250	16,6	4,6	5,9	5,0	6,4	3,3
250–270	16,4	4,8	4,3	3,5	4,5	3,7
270–290	16,4	4,2	4,8	3,8	5,7	3,7
300–320	16,2	4,1	5,6	4,2	6,2	3,5
320–340	16,0	4,5	5,1	4,6	5,7	3,6
350–370	16,1	3,5	5,6	4,0	5,8	3,5
370–390	16,5	4,3	5,2	4,2	5,4	3,6
450–480	16,4	4,1	4,9	4,0	4,8	3,9
490–500	16,4	4,4	5,2	4,2	5,0	3,8
500–515	16,2	4,4	5,6	4,5	6,2	3,5
515–535	16,1	4,4	5,3	4,5	6,2	3,8
535–550	16,6	4,0	6,0	4,6	6,4	3,6
550–570	16,5	4,2	5,2	4,3	5,8	3,4
580–600	16,6	3,9	5,6	4,8	6,0	3,3
600–615	16,3	4,3	5,3	4,6	6,5	3,7
615–630	16,4	4,5	5,2	4,7	6,3	3,4
640–650	16,4	4,2	5,3	4,3	5,8	3,4

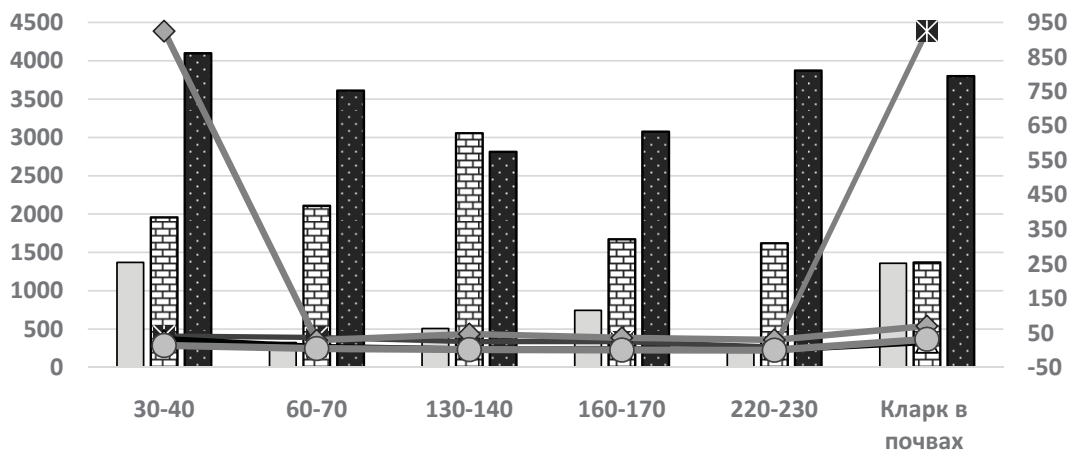
в

Примечание. *Обозначения шкал см. в тексте.

палинологический анализ [27], в начале своего развития болото было окружено разреженным сосново-березовым лесом. Интенсивный поверхностный сток, наряду с грунтовым питанием, способствовали увеличению влажности и привнесу минеральных веществ в понижение, что определило поселение эвтрофных трав (*Comarum palustre*, *Menyanthes trifoliata*, *Phragmites australis*, *Carex* sp.), зеленых (гипновых) и сфагновых мхов. Однако бедность питающих вод и подстилающих песков является причиной низкого содержания в низинных торфах калия (198 мг/кг), марганца (9 мг/кг), цинка (30 мг/кг), свинца (0,1 мг/кг) и меди (1 мг/кг) (см. рис. 3, а). Высокие показатели характерны для железа (3,8 г/кг) и кальция (1,6 г/кг) (см. рис. 3, а). Условия среды были слабокислыми, а увлажнение благо-

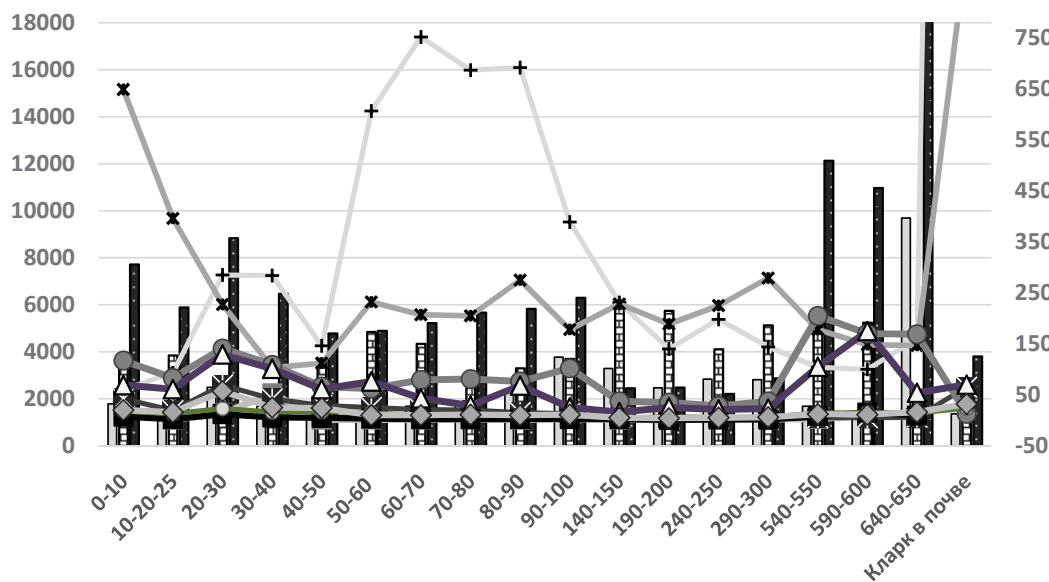
даря подстилающим пескам – слабо переменным. Возможность дренажа и периодическое подсыхание обеспечили активное разложение отмерших растительных остатков ($R = 20–35\%$) и низкую скорость его прироста (0,9 мм/год).

В начале атлантического периода в понижении увеличилась влажность в результате накопления поверхностных вод и сформировались травяно-зеленомошные ценозы с *Menyanthes trifoliata*, *Carex rostrata*, *Calliergon cordifolium* и *Calliergonella cuspidata*. Растительные остатки при высокой влажности торфа (увлажнение устойчивое) разлагались медленнее, что привело к снижению степени разложения торфа и увеличению скорости его прироста (до 1,9 мм/год). Это способствовало частичному переходу на атмосферное питание, формированию



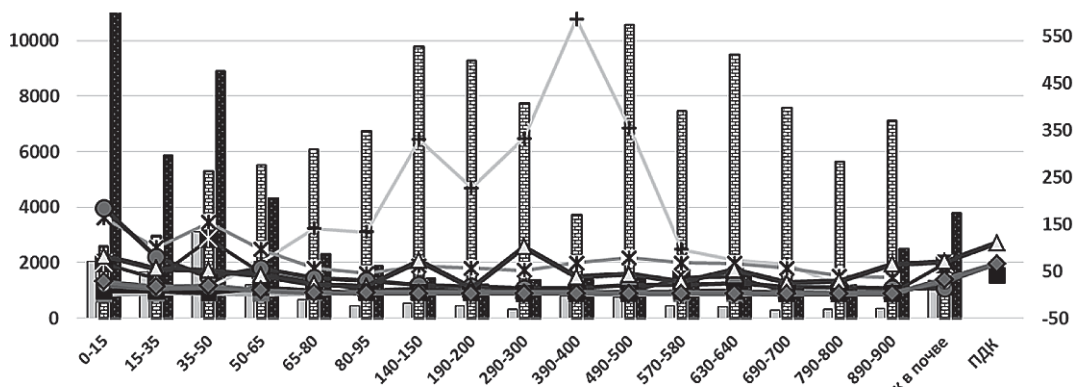
К Ca Fe Mn Cu Zn Pb

а



К Ca Fe Mg Al Cr Mn Co Ni Cu Zn Pb

б



К Ca Fe Mg Al Cr Mn Co Ni Cu Zn Pb

в

Рис. 3. Содержание химических элементов по профилям торфяных залежей болот Клюква (а), Кочаки (б), Быковка (в), мг/кг воздушно-сухой массы



мезотрофной растительности с *Eriophorum* sp. и образованию переходных торфов. Обеднение питания отражается в снижении показателей трофности и содержания азота (см. таблицу). Это коррелирует с незначительным снижением содержания железа в торфах этого периода. Показатели содержания кальция практически не изменяются. Однако значения других элементов увеличиваются: калия – в 3,7 раз, марганца – в 3 раза, цинка – в 1,2 раза, меди – в 2 раза, свинца – в 5 раз (см. рис. 3, а).

В конце атлантического – начале суббореального периода на окружающих землях отмечено поселение человека [28]. Его жизнедеятельность приводит к усилению эрозии почв и увеличению трофности стекающих вод (показатели *TR* и *NT* возрастают на глубине 130–150 см (см. таблицу). В торфяной залежи это отражает увеличение содержания кальция на этой глубине (до 3 г/кг) и формирование менее кислой среды. Содержание калия и железа снижается (рис. 3, а). Увлажнение на болоте в это время из устойчивого меняется на слабопеременное. Аэрация обеспечивает активное разложение растительных остатков и снижает скорость вертикального прироста торфа (до 0,2 мм/год). В таких условиях на болото внедряются древесные породы (см. рис. 2, а).

В субатлантическом периоде режим увлажнения на болоте восстанавливается. Прирост торфа способствует переходу на использование атмосферного питания и увеличению обилия сфагновых мхов (*Sphagnum magellanicum*) (см. рис. 2, а). В торфах снижается степень разложения растительных остатков (10–20%). Олиготрофизация растительного покрова сопровождается снижением содержания в торфе калия (до 326 мг/кг), кальция (до 2 г/кг) и цинка.

Формирование верховых торфов и олиготрофной палеорастительности произошло менее 1000 лет назад. Реконструкция экологических условий подтверждает обеднение водно-минерального питания (см. таблицу) и продолжающееся снижение содержания кальция (1,9 г/кг, см. рис. 3, а).

Однако на глубине 30–40 см резко увеличиваются показатели по содержанию свинца (14 мг/кг), меди (32 мг/кг) и отмечается высокое содержание цинка (925 мг/кг) – токсиканта техногенного происхождения. Полученные результаты свидетельствуют о воздушном переносе этих элементов. Показатели по калию (1,3 г/кг) являются следствием применения удобрений на прилегающих полях. Глубина, на которой происходит аккумуляция элементов, обусловлена просачиванием атмосферных осадков и поверхностных стоков до

уровня залегания болотных вод. Таким образом, увеличение содержания указанных элементов в верхнем горизонте торфяной залежи свидетельствует о развитии промышленности и сельского хозяйства в последнее тысячелетие.

Анализируя распределение элементов по профилю торфяной залежи, отмечено увеличение содержания в торфах калия, марганца, цинка, свинца, меди, а также железа в верховом торфе. При этом превышение кларка показано для цинка, меди и железа [23], ПДК – только для цинка (в 8,4 раза) [25]. Не выявлено четкой тенденции в изменении показателей по кальцию (см. рис. 3, а). Превышение кларка этого элемента показано на глубине 130–140 см [20].

В целом в распределении элементов по профилю торфяной залежи болота Клюква, можно выделить «природный фон» региона, обусловленный свойствами подстилающих пород, грунтовым или поверхностным стоком, который отражает содержание элементов в низинных торфах. Переходные торфа формируются в мезотрофных условиях, где возрастает доля атмосферного питания, приводящего к «разбавлению» природного фона. Верховые торфа, формирующиеся при атмосферном питании болота, отражают «антропогенный фон».

Проведенное сравнение аккумуляции химических элементов в низинных и верховых торфах свидетельствует об «антропогенном загрязнении» приокского региона Тульской области свинцом (в верхних горизонтах торфяной залежи превышение в 140 раз по сравнению с так называемым «природным фоном»), медью (в 32 раза), цинком (в 30 раз) и марганцем (в 3,5 раза). Показатели содержания железа не имеют существенных различий между «природным» и «антропогенным» фоном. При этом данные превышают кларк элемента в почве и в 2 раза выше значений для торфов Западной Сибири [23, 29], что свидетельствует о возможном переносе элемента атмосферными массами от металлургических предприятий региона.

Болото Кочаки имеет «разорванную» торфяную залежь (см. рис. 2, б), состоящую из придонной (520–690 см) и сплавинной (0–250 см) частей, в составе которых преобладают низинные виды торфа. В верхнем слое (0–25 см) сплавина образована осоково-сфагновым переходным торфом (см. рис. 2, б).

Доминирование в структуре торфяной залежи гипнового торфа характеризует стабильность условий в процессе развития болота, что подтверждают значения параметров экологических шкал (см. таблицу). Как видно, увлажнение



менялось незначительно ($HD = 15,6-16,2$), при этом наиболее низкие показатели отмечены на начальных этапах развития, когда началось зарастание зелеными мхами небольшого «озерка-лужи» на дне понижения. Характер увлажнения менялся от относительно устойчивого до слабопеременного ($FH = 4,0-5,6$). Показатели трофности ($TR = 4,4-5,8$) позволяют относить палеосообщества к глико-субмезотрофной – глико-мезотрофной группам. По богатству субстрата азотом существенных изменений в процессе развития болота не выявлено ($NT = 4,0-5,2$). Освещенность ($LC = 3,0-3,9$) также оставалась стабильной, наибольшая освещенность характерна для сфагновых и гипновых палеосообществ. Показатель кислотности имеет более широкие границы варьирования – от 5,3 до 8,0. В процессе развития болота доминировали сообщества мезоацидофильной группы ($pH = 4,5-5,5$), однако в гипновых ценозах условия были менее кислыми (субацидофильная группа).

Анализ динамики экологических показателей позволил провести реконструкцию генезиса болота и выделить несколько этапов. Наличие на дне понижения озерных отложений свидетельствует о продолжительном застойном увлажнении. Постепенное обмеление озера около 1200 лет назад способствовало началу заболачивания и формированию на дне понижения сообщества зеленых (гипновых) мхов (*Drepanocladus* sp., *Calliergon cordifolium*) (см. рис. 2, б). Увлажнение обеспечило слабое разложение растительных остатков и, как следствие, активный (до 2,5 мм/год) вертикальный прирост болота. Трофность вод способствовала накоплению в торфе калия (9,7 г/кг) и железа (18 г/кг) – в придонном слое (640–650 см) эти элементы имеют максимальные показатели в залежи болота (см. рис. 3, б). Высокое содержание характерно для алюминия (160 мг/кг), марганца (147 мг/кг) и кобальта (169 мг/кг).

Продолжающееся накопление влаги способствовало увеличению (до 3,3 мм/год) скорости торфообразовательного процесса. При этом в торфяных отложениях происходит накопление кальция (5,2 г/кг), цинка (175 мг/кг), кобальта (205 мг/кг) и меди (15 мг/кг). Содержание железа продолжает оставаться высоким (12 г/кг). Следует отметить, что в целом придонные слои торфа (540–650 см) отличаются по накоплению элементов от расположенных выше (см. рис. 3, б), что следует объяснять высокой минерализацией выклинивающихся грунтовых вод.

Примерно 550–600 лет назад обводнение понижения резко увеличилось, что связано с

климатическими изменениями [26]. Это способствовало отрыву верхней части торфяной залежи, которая образовала сплавину. Некоторое обеднение питания вследствие стока в понижение поверхностных и атмосферных вод обеспечило доминирование сфагновых мхов (*Sphagnum girgensohnii*, *S. teres*, *S. fimbriatum*), а высокая влажность сплавины – слабое разложение отмерших растительных остатков и интенсивный (5–8 мм/год) прирост торфа. Такое изменение водно-минерального питания привело к снижению аккумуляции в торфе железа (2,2 г/кг), цинка (21 мг/кг), кобальта (28 мг/кг), меди (5 мг/кг), свинца (4–5 мг/кг), хрома (2–3 мг/кг) и никеля (0,6–1,5 мг/кг). Содержание калия, кальция, алюминия и марганца существенно не изменилось (см. рис. 3, б). Такими свойствами характеризуется травяно-сфагновый и сфагновый торфа, формирующие «основу» сплавины.

На глубине 90–100 см в залежи начинается формирование «прослойки» гипнового торфа, что обусловлено увеличением трофности (см. таблицу) стекающих вод и является следствием усиления эрозионного смыва с прилегающих территорий. Причиной этого могла быть интенсивная рубка широколиственных лесов 200 лет назад [30] и промышленное освоение территории. Усиление поверхностного стока обеспечило принос минеральных элементов, которые аккумуляровались в торфе. Это коррелирует с увеличением на этой глубине содержания железа (до 6,3 г/кг), а также алюминия (389 мг/кг), кобальта (102 мг/кг), хрома (13 мг/кг) и свинца (11 мг/кг).

В ходе продолжающегося прироста торфа происходило накопление элементов в верхнем метровом слое сплавины. При этом интенсивность аккумуляции калия и кальция практически не изменилась. На глубине 20–40 см в торфяной залежи увеличивается содержание железа до 8,8 г/кг, магния – до 52,3 мг/кг, цинка – до 129 мг/кг, хрома – до 69 мг/кг, свинца – до 57 мг/кг, меди – до 23 мг/кг (см. рис. 3, б). Такие изменения произошли 40–50 лет назад и связаны с активным развитием промышленности региона.

Постепенное зарастание прилегающих к болоту с/х полей и формирование залежей способствовало снижению трофности стекающих поверхностных вод, что привело к частичному переходу на использование атмосферного питания и формирование мезотрофной растительности (см. рис. 2, б). Это произошло 20–30 лет назад, что диагностирует осоково-сфагновый переходный торф (R – менее 5%) с участием *Oxycoccus palustris*, *Carex rostrata*, *Sphagnum angustifolium*, *S. teresi* др.



Уменьшение доли минерализованных поверхностных/грунтовых вод в питании болота отражает снижение содержания калия (1,5–1,7 г/кг), кальция (3,7–3,8 г/кг), алюминия (60–93 мг/кг) и цинка (61–69 мг/кг) в переходном торфе (0–25 см). Кроме того, в торфе происходит накопление веществ, приносимых атмосферными осадками, что показано для Fe (7,7 г/кг) и марганца (649 мг/кг). Существенного изменения не претерпели показатели свинца, хрома, кобальта, никеля и меди (см. рис. 3, б).

Таким образом, болото, возникшее в середине субатлантического периода голоцена, продолжительное время находилось в эвтрофной стадии развития, что отражает наличие в залежи низинных торфов. Это является следствием накопления большого количества минерализованных поверхностных и грунтовых вод. Интенсивное обводнение способствовало активному вертикальному росту болота и обеспечило формирование разорванной торфяной залежи.

В процессе развития болота в торфе происходила аккумуляция веществ и элементов. В придонном гипновом слое торфа накапливаются элементы, приносимые выклинившимися грунтовыми водами. Поступление поверхностных вод коррелирует со снижением содержания большинства элементов, однако при стабилизации водного режима и формировании сплавины показатели восстанавливаются. В поверхностных горизонтах торфяной залежи в переходном торфе отмечено снижение содержания ряда элементов.

В целом по профилю залежи содержание элементов имеет разную тенденцию изменчивости. Достоверное увеличение значений отмечено для марганца: содержание элемента увеличивается от 147 мг/кг в придонных образцах до 649 мг/кг в поверхностном горизонте. Такие значения не превышают ПДК [25] и кларк для почв [23], но диагностируют влияние расположенного на расстоянии менее 10 км Косогорского металлургического комбината [11].

Сравнение придонных (540–650 см) и поверхностных (0–10 см) горизонтов торфяных отложений показало снижение содержания железа. Высокое содержание этого элемента связано с особенностями грунтовых вод региона [13] и диагностирует доминирование этих вод в питании болота. Важно отметить, что в низинных торфах показатели могут достигать более высоких значений [29]. Тем не менее превышение кларка по железу [23] отмечено как в придонных образцах, так и в метровом слое сплавины. Увеличение показателя в поверхностных образцах, использующих преимущественно атмосферные

осадки, свидетельствует о возможности «антропогенного заноса».

Содержание кальция и калия не имеет четкой тенденции изменчивости. Важно отметить максимальное содержание калия (9,7 г/кг) на глубине 640–650 см, что связано с наличием глинистых частиц, богатых этим элементом [31]. Превышение кларка на этой глубине отмечено в 7 раз, в остальных образцах превышение не более 2 раз [23]. По кальцию во всех образцах отмечено превышение кларка для почв, максимальное – в 4 раза – характерно для глубины 140–150 см [20].

Для цинка, кобальта, свинца, никеля и меди отмечено 2 пика: 540–650 см и 20–40(50) см. В этих горизонтах залежи залегает гипновый низинный торф, формирующийся при питании минерализованными водами, что свидетельствует о приносе этих элементов грунтовыми или поверхностным стоком. При этом максимальное содержание этих элементов, а также хрома и магния, выявлено на глубине 20–40 см. Образование этих торфов произошло 40–50 лет назад, что соответствует периоду активного развития промышленности, когда шло строительство химических, металлургических предприятий, автодорог. В поверхностном переходном торфе содержание указанных элементов снизилось. Содержание алюминия достигает максимальных значений на глубине 50–90 см.

В целом содержание цинка по профилю залежи превышает средние значения для торфов, а также отмечено превышение кларка и ПДК на глубинах 550–600 и 20–40 см [23–25]. Содержание кобальта превышает известные нормативы, но максимальные значения характерны для придонных образцов и на глубине 20–40 см [23, 25]. По свинцу, никелю и меди превышения ПДК и кларка отсутствуют, однако показатели свинца и меди выше, чем средние значения для торфов СССР [22–24]. По хрому превышение кларка показано для глубины 20–30 см, а ПДК – для метровой толщи сплавины [23]. При этом превышение «природного фона» (на основании сравнения с придонными образцами) показано для хрома и магния. Содержание марганца в верхних горизонтах в 2–3 раза выше «фоновых» значений, что свидетельствует о техногенном характере накопления элемента.

Болото Быковка образовалось более 2,2 тыс. лет назад. Торфяная залежь имеет глубину более 9 м и образована преимущественно низинными торфами (см. рис. 2, в). На глубине 40–50 см в залежи формируется травяно-сфагновый переходный торф. Верхние горизонты торфяной залежи (0–40 см) представлены сфагновым верховым



торфом. Структура торфяной залежи отражает стабильность условий в генезисе болота. Однако залегание в верхних горизонтах переходного и верхового торфов диагностирует переход на обедненное атмосферное питание.

Оценка экологических условий (см. таблицу) показала, что в целом параметры биотопа в процессе развития болота Быковка менялись незначительно. Увлажнение болота было стабильным ($HD = 15,8-16,6$; $FH = 3,8-5,0$). Небольшое снижение влажности ($HD = 15,4$) отмечено в верхнем 10-см горизонте верхового торфа. Показатели трофности варьируют от 4,5 до 6,0, что позволяет отнести рассматриваемые палеосообщества к гликомезотрофной группе. Увеличение трофности отмечено в травяных и травяно-сфагновых палеосообществах. Обеспеченность азотом имеет сходную тенденцию изменчивости. В процессе развития болота условия среды сохранялись кислыми ($RC = 4,5-6,4$, что соответствует $pH = 4,5-5,5$), однако в торфах с доминированием травянистых остатков имеет место тенденция повышения pH . Освещенность на болоте соответствовала полуоткрытым пространствам ($LC = 3,5-3,9$), что коррелирует с отсутствием в залежи древесных торфов. Стабильность условий способствовала длительному существованию эвтрофных палеосообществ, образовавших низинные виды торфа. Детальный анализ их ботанического состава, наряду с наличием переходных и верховых торфов, позволили выделить в генезисе болота несколько этапов.

Первым этапом является озерная стадия, о чем свидетельствует наличие озерных отложений на дне понижения. Однако около 3 тыс. лет назад озеро обмелело (это может быть связано со снижением уровня грунтовых вод в регионе), что обеспечило произрастание древесных пород (ивы). На этом этапе болото использовало в питании грунтовые воды, богатые кальцием, что привело к накоплению этого элемента в придонных слоях торфа (7,1 г/кг). Содержание железа в образцах не превышает 2,5 г/кг, калия – 355 мг/кг. Следует отметить относительно высокое содержание цинка на глубине 890–900 см (64 мг/кг). Остальные элементы имеют наиболее низкие показатели в этом горизонте залежи (см. рис. 3, в).

Дальнейшее накопление влаги в понижении привело к выпадению древесных пород и доминированию трав (*Calamagrostis* sp., *Scheuchzeria palustris*, *Comarum palustre*, *Calla palustre*) и гипновых мхов (*Meesia triquetra*). В питающих грунтовых водах содержание кальция постепенно увеличилось до 9,5 г/кг, а железа – снизилось до 1,1–1,6 г/кг. При этом на глубине 630–640 см в

торфе увеличиваются показатели по алюминию (73 мг/кг), магнию (66 мг/кг), хрому (38 мг/кг), кобальту (24 мг/кг) и никелю (8,1 мг/кг). При таком водно-минеральном питании образовались травяной и травяно-гипновый торфа (см. рис. 2, в).

Около 1,5 тыс. лет назад в торфе резко увеличивается содержание кальция (10,6 г/кг), калия (762–796 мг/к) и алюминия (355–587 мг/кг). Такое изменение минерализации вод (см. таблицу) может быть связано с усилением грунтового питания, что способствовало обводнению болота в этот период и его интенсивному (2,8–4,3 мм/год) вертикальному приросту.

Согласно значениям экологических параметров (см. таблицу), 550 лет назад трофность вод снизилась, что привело к увеличению обилия сфагновых мхов (*Sphagnum teres*, *S. subsecundum*, *S. obtusum*) в составе палеосообществ и образованию сфагнового торфа на глубине 250–290 см (см. рис. 2, в). В торфе снижение трофности питающих вод проявляется в уменьшении содержания калия (303–429 мг/кг) и алюминия (227–333 мг/кг). Содержание кальция варьирует в пределах 3,7–9,2 г/кг, железа – 1,2–1,4 г/кг. Такие условия сохранялись в течение последующих 200 лет.

Период активного освоения человеком прилегающих земель начался примерно 300 лет назад. Высокое увлажнение и интенсивный (до 7 мм/год) прирост торфа, обусловленные увеличением влажности климата в этот период [26], способствуют частичному переходу на атмосферное питание, что приводит к формированию мезотрофных сообществ и образованию на глубине 40–50 см травяно-сфагнового переходного торфа с участием *Oxycoccus palustris*, *Eriophorum* sp., *Sphagnum angustifolium*. Верхний горизонт залежи (0–40 см) представлен верховым торфом, в котором доминируют остатки *Sphagnum magellanicum* и *S. fuscum* (см. рис. 2, в). Такое изменение водно-минерального питания коррелирует со снижением содержания в торфе кальция – с 5,3 до 2,5 г/кг, а также алюминия и магния (см. рис. 3, в).

С глубины 65–80 см, несмотря на изменение типа водно-минерального питания и характера растительности, наблюдается увеличение содержания в торфе калия (до 1,6–2,0 г/кг), железа (до 11,2 г/кг), марганца (164 мг/кг), цинка (82 мг/кг) и меди (18 мг/кг). Максимальных значений указанные элементы достигают в поверхностных образцах торфа. Подобные изменения являются следствием интенсивного антропогенного воздействия, начавшегося 200 лет назад, и переноса поллютантов воздушными массами [3–5, 32]. Причиной «калийного загрязнения»



является применение минеральных удобрений на окружающих болота с/х полях в течение длительного времени.

Оценка накопления химических элементов по профилю залежи болота Быковка свидетельствует о превышении кларка по содержанию кальция (особенно в низинных торфах, в 4–7 раз); калия (в 1,5–2 раза), железа (в 2–3 раза) и хрома (в 1,8 раз) в верхнем (0–50 см) горизонте [20, 23, 24]. Превышения ПДК отмечены по хрому (в 5–20 раз в слое 0–80 см) и кобальту (по всему профилю, но особенно в слое 0–15 см – в 36 раз) [25]. Сравнение с «природным фоном» показало, что в результате антропогенной нагрузки превышение «фонового» содержания в 2–4 раза характерно для калия, марганца, цинка, никеля и меди; в 5–10 раз – для хрома, железа, кобальта и свинца.

Заключение

Комплексный сравнительный анализ водораздельных карстово-суффозионных болот, развивающихся в разных геолого-гидрологических условиях Тульской области, позволил выявить отличия в генезисе, скорости торфонакопления, структуре торфяных залежей и интенсивности аккумуляции химических элементов.

Основной причиной различий является тип подстилающих пород, влияющий на обводненность понижений. Так, флювиогляциальные пески обеспечивали отсутствие застойного увлажнения в процессе развития болота Клюква, аэрацию торфа, активное разложение растительных остатков и, как следствие, низкую скорость торфообразовательного процесса. Наличие озерной стадии в генезисе карстово-суффозионных провалов способствовало формированию на дне глинистых и суглинистых отложений, что определило накопление грунтовых и поверхностных вод. Обильное увлажнение обеспечило низкую скорость разложения и интенсивный вертикальный прирост болот Кочаки и Быковка.

Не менее важной причиной является минерализация питающих вод, что влияет на особенности видового состава палеосообществ. Такие воды могут быть как грунтовыми, так и поверхностными. Грунтовые воды обычно характеризуются более высокой минерализацией, но их солевой состав зависит от водоносного горизонта [13, 33, 34]. Трофность поверхностных вод определяется свойствами окружающих ландшафтов и, в первую очередь, почвенного покрова.

Доминирование в питании вод разного генезиса определяет характер динамики болотной растительности и свойства торфа. Например, бедный минеральный состав грунтовых и по-

верхностных вод, питающих болото Клюква, является причиной быстрого перехода в мезо- и олиготрофную стадии развития. Напротив, высокая минерализация грунтовых вод, выклинивающихся в болота Кочаки и Быковка, наряду с эрозийными процессами, обеспечили формирование продолжительной эвтрофной стадии. Однако принадлежность грунтовых вод к разным водоносным горизонтам [33, 34] является причиной разной минерализации питающих вод, что объясняет различия в видовом составе палеосообществ и проявляется в доминировании разных видов торфа (гипновый – болото Кочаки, травяно-сфагновый – болото Быковка) в залежах.

Различия в минерализации питающих вод отчетливо проявляются в аккумуляции химических элементов торфами. Наиболее бедное водно-минеральное питание болота Клюква является причиной низкого содержания всех анализируемых элементов в торфяной залежи. Сравнение полученных данных с таковыми по олиготрофным болотам Норвегии [32], несмотря на сходную тенденцию увеличения показаний по профилю залежи, свидетельствует о низком содержании в торфах кальция, магния, хрома, кобальта, никеля и меди. Показатели калия и цинка (за исключением верхнего горизонта) сходны с европейскими данными. Содержание железа в 2–3 раза выше, что объясняется региональными особенностями.

Высокая минерализация вод болот Кочаки и Быковка обеспечила интенсивное накопление элементов в низинных торфах (по сравнению с предыдущим объектом большинство показателей увеличивается в 3–5 и более раз). Эвтрофный характер палеорастительности определяется, прежде всего, высоким содержанием кальция и алюминия. Полученные результаты коррелируют с данными по торфам пойменных болот [35]. Однако содержание марганца, хрома, никеля и меди значительно ниже в исследуемых водораздельных болотах.

Принадлежность к разным водоносным горизонтам выклинивающихся грунтовых вод болот Кочаки и Быковка проявляется в разной аккумуляции в торфяных отложениях калия, железа, магния, цинка, марганца, кобальта и хрома.

Следует отметить, что динамика накопления элементов определяется также состоянием окружающих ландшафтов и деятельностью человека – освоение территории усиливает эрозию почвенного покрова и поверхностный сток в болото, чем объясняется увеличение некоторых показателей.

Обладая высокими аккумуляционными свойствами, болота являются индикаторами антропо-



генного воздействия на окружающие ландшафты, как в прошлые эпохи, так и в настоящем. Для оценки промышленного загрязнения региона обычно используют верховые торфа, формирующиеся при атмосферном питании и накапливающие вещества, переносимые воздушными массами. В исследуемых нами болотах переход к олиготрофной растительности и образование верховых торфов произошло в разное время: на болоте Клюква этот процесс начался около 1000 лет назад, на болоте Быковка – менее 100 лет назад, а на болоте Кочаки находится в начальной стадии формирования. Несмотря на это, содержание элементов в поверхностных горизонтах залежи позволяет оценить экологическое состояние региона.

Проведенное сравнение содержания элементов в поверхностных горизонтах торфяных залежей болот с имеющимися ПДК показало, что для приокской части Тульской области (болото Клюква) характерно загрязнение цинком. В центральной части области, где сосредоточен комплекс предприятий (болота Кочаки и Быковка), превышения ПДК отмечены для хрома и кобальта, что может быть связано с атмосферным переносом от металлургических предприятий региона.

Наиболее достоверно «антропогенный» характер загрязнений можно установить, сравнив значения поверхностных образцов с «природным» фоном. Таковым является содержание элементов в низинных торфах, поскольку они формируются при питании болота минерализованными грунтовыми или поверхностными водами, что отражает естественный фон эдафических факторов. Проведенный анализ показал превышение «природного» фона по следующим элементам:

– приокская часть: свинец, медь, никель, цинк, марганец, калий (превышения по кальцию и железу незначительны);

– центральная часть: хром, магний, марганец (Кочаки); калий, марганец, цинк, никель, медь, хром, железо, кобальт, свинец (Быковка).

Выявленные превышения являются следствием атмосферного переноса или поверхностного стока, что свидетельствует об интенсивной антропогенной нагрузке на ландшафты лесной части Тульской области, связанные с развитием промышленности и сельского хозяйства. Применение данного подхода, наряду с использованием ПДК и показателей кларков элементов, позволяет детально охарактеризовать экологическое состояние регионов на локальном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-45-03252 р_центр_а).

Список литературы

1. *Glooschenko W. A., Holloway L., Arafat N.* The use of mires in monitoring the atmospheric deposition of heavy metals // *Aquat. Bot.* 1986. Vol. 25. P. 179–190.
2. *Shotyk W.* Peat bog archives of atmospheric metal deposition: Geochemical evaluation of peat profiles, natural variations in metal concentrations, and metal enrichment factors // *Environ. Rev.* 1996. Vol. 4. P. 149–183.
3. *Steinnes E.* Trace element profiles in ombrogenous peat cores from Norway : evidence of long range atmospheric transport // *Water, Air and Soil Pollution.* 1997. № 100. P. 405–413.
4. *Steinnes E.* Metal contamination of the natural environment in Norway from long range atmospheric transport // *Water, Air and Soil Pollution. Focus.* 2001. Vol. 1. P. 449–460.
5. *Steinnes E., Hvatum O., Bolviken B., Varskog P.* Atmospheric Supply of Trace Elements Studied by Peat Samples from Ombrotrophic Bogs // *J. of Envir. Qual.* 2005. № 34. P. 192–197.
6. *Пьявченко Н. И.* Торфяники Русской лесостепи. М., 1958. 191 с.
7. *Лиштван И. И., Король Н. Т.* Основные свойства торфа и методы их определения. Минск, 1975. 319 с.
8. *Masing V.* Mire typology of the Estonian S.S.R. // *Some Aspects of Botanical Research in the Estonian S. S. R.* Tartu, 1975. P. 123–133.
9. *Malawska M., Ekonomiuk A., Wilkomirski B.* Chemical characteristics of some peatlands in southern Poland // *Mires and Peat.* 2006. Vol. 1. Art. 02. URL: <http://www.mires-and-peat.net> (дата обращения: 13.03.2016).
10. *Peatlands : Evolution and Records of Environmental and Climate Changes / eds. I. P. Martini, A. M. Cortizas, W. Chesworth.* Oxford, UK, 2006. 586 p.
11. Доклад об экологической ситуации в Тульской области за 2014 год / Министерство природных ресурсов и экологии Тульской области. Тула, 2015. 114 с. URL: <http://ekolog.tularegion.ru/sector/analitika/> (дата обращения: 13.03.2016).
12. *Волкова Е. М.* Редкие болота северо-востока Среднерусской возвышенности : растительность и генезис // *Бот. журн.* 2011. Т. 96, № 12. С. 1575–1590.
13. *Дымов В. С., Сычев А. И., Гуркин В. В.* Недр Тульской области. Тула, 2000. 124 с.
14. *Волкова Е. М., Бурдыкина Е. С.* Возникновение, развитие и современное состояние карстовых болот у д. Кочаки (Щекинский район, Тульская область) // *Природа Тульской области : сб. науч. тр. Вып. 1.* Тула, 2006. С. 88–105.
15. *Вислогозова Д. В., Волкова Е. М., Бурова О. В.* Роль карстовых болот в сохранении биологического разнообразия на границе леса и степи (на примере болот у д. Быковка, Киреевский район) // *Проблемы изучения и восстановления ландшафтов лесостепной зоны : сб. науч. ст. / под ред. О. В. Буровой, Е. М. Волковой.* Вып. 1. Тула, 2010. С. 89–93.
16. Атлас растительных остатков, встречаемых в торфе / под ред. С. Н. Тюремнова. М. ; Л., 1959. 230 с.



17. Кутенков С. А. Компьютерная программа для построения стратиграфических диаграмм состава торфа «Kogri» // Тр. КарНЦ РАН. № 6. Сер. Экологические исследования. Петрозаводск, 2013. С. 171–176.
18. Цыганов Д. Н. Фитоиндикация экологических режимов в подзоне хвойно-широколиственных лесов. М., 1983. 197 с.
19. Бузук Г. Н., Созинов О. В. Регрессионный анализ в фитоиндикации (на примере экологических шкал Д. Н. Цыганова) // Ботаника. Вып. 37. Минск, 2009. С. 356–362.
20. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / под ред. Э. К. Буренкова. М., 1994. Кн. 1. S-элементы. 304 с.
21. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / под ред. Э. К. Буренкова. М., 1994. Кн. 2. Главные r-элементы. 303 с.
22. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / под ред. Э. К. Буренкова. М., 1996. Кн. 3. Редкие r-элементы. 352 с.
23. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / под ред. Э. К. Буренкова. М., 1995. Кн. 4. Главные d-элементы. 416 с.
24. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справочник : в 6 кн. / под ред. Э. К. Буренкова. М., 1997. Кн. 5. Редкие d-элементы. 576 с.
25. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве : Гигиенические нормативы / Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора. М., 2006. 15 с.
26. Новенко Е. Ю., Цыганов А. Н., Волкова Е. М., Бабешко К. В., Лаврентьев Н. В., Мазей Ю. А. Изменения растительности и климата на северо-западе Среднерусской возвышенности в голоцене // Изв. РАН. Сер. Географическая. 2016. № 1. С. 103–114.
27. Novenko E., Tsyganov A., Volkova E., Babeshko K., Lavrentiev N., Payne R., Mazei Yu. The Holocene palaeoenvironmental history of Central European Russia reconstructed from pollen, plant macrofossil and testate amoeba analyses of the Klukva peatland, Tula region // Quarter. Res. 2015. Vol. 83. P. 459–468.
28. Новенко Е. Ю., Цыганов А. Н., Волкова Е. М., Бабешко К. В., Мазей Ю. А. Динамика ландшафтов и климата на северо-западе Среднерусской возвышенности в голоцене // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5, География. 2014. № 6. С. 24–31.
29. Езупенок Е. Э. Содержание химических элементов в торфах и торфяных почвах южно-таежной подзоны Западной Сибири : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Томск, 2005. 12 с.
30. Носова М. Б., Волкова Е. М. 850-летняя динамика растительности внутренней части лесного массива в пределах «Засечной черты» (зона широколиственных лесов, Тульская область) // Бюл. Моск. о-ва испытателей природы. Отд. Биол. 2014. Т. 119, вып. 6. С. 49–56.
31. Либих Ю. М. Химия в приложении к земледелию и физиологии растений. М., 1936. 199 с.
32. Frontasyeva M. V., Steinnes E. Distribution of 35 elements in peat cores from ombrotrophic bogs studied by epithermal neutron activation analysis // J. of Radioanal. and Nucl. Chem. 2005. Vol. 265, № 1. P. 11–15.
33. Центральный федеральный округ. Тульская область. Гидрогеологическая карта докайнозойских отложений. Масштаб 1:500000. ВСЕГИНГЕО, 2002. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/cfo/tulskaya_obl/27_Tula_gidro_doKZ.jpg (дата обращения: 14.03.2016).
34. Центральный федеральный округ. Тульская область. Гидрогеологическая карта кайнозойских отложений. Масштаб 1:500000. М. : ВСЕГИНГЕО, 2002. URL: http://www.vsegei.ru/ru/info/gisatlas/cfo/tulskaya_obl/28_Tula_gidro_KZ.jpg (дата обращения: 14.03.2016).
35. Карпенко Л. В. Микроэлементный состав торфяных почв Нижнего Приангарья // Вестн. КрасГУ. 2009. № 4. С. 139–144.

Образец для цитирования:

Волкова Е. М., Горелова С. В., Чекова Д. А. Динамика экологических условий и накопление химических элементов в генезисе водораздельных болот Центральной России // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 450–462. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-450-462.

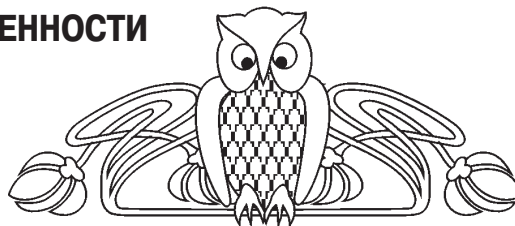


УДК 630(470.47+234.84)

АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ РАСТИТЕЛЬНОСТИ БАЛОК СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ ЕРГЕНИНСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ В ПРЕДЕЛАХ РЕСПУБЛИКИ КАЛМЫКИЯ

Н. М. Бакташева, С. Г. Босхамджиева, Я. Э. Арсенов

Калмыцкий государственный университет, Элиста
E-mail: bos_sg@mail.ru



Изучен состав растительных сообществ балок северной части Ергенинской возвышенности, условия существования которых обусловлены резко засушливым климатом Республики Калмыкии. Определены доминирующие виды по сезонам года, их продуктивность и значение для животноводства. Проведен анализ состояния растительности трех балок Малодербетовского и Сарпинского административных районов.

Ключевые слова: Ергенинская возвышенность, Республика Калмыкия, аридный климат, овражно-балочные системы, растительность, растительные сообщества.

Analysis of Vegetation Beams Northern Hills Ergeninskoy within the Republic of Kalmykia

N. M. Baktasheva, S. G. Boskhamdzhieva, Y. E. Arsenov

The composition of plant communities in the northern part of the beams Ergeninskoy hill, growing conditions which caused sharply arid Republic of Kalmykia. Species dominating seasons of the year, their productivity and the value of livestock. The analysis of vegetation and the three beams Maloderbetovsky Sarpinsky administrative districts.

Key words: Ergeninskaya hill, Republic of Kalmykia, an arid climate, gullies and ravines systems, vegetation, plant communities.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-463-468

Ергенинская возвышенность (Ергеня), по мнению ряда авторов [1, 2], является естественной границей между степью и пустыней. Установление своеобразия флоры и растительности экотонной зоны имеет важное теоретическое и практическое значение при проведении географического районирования территории европейской части России. Имеющиеся данные о флоре и особенно растительности [3] в настоящее время значительно устарели, отсутствует полный флористический список, составленный по правилам современной номенклатуры, не установлено разнообразие ассоциаций, недостаточно выявлены и изучены редкие фитоценозы (в особенности остатки балочных лесочков) и мало изучено состояние ценологических популяций отдельных видов. Это связано со многими причинами, в частности с отсутствием финансирования стационарных исследований биоты подобных уникальных территорий. Задачи, стоящие перед

флористическими и геоботаническими исследованиями региона в свете организации биологического мониторинга, охраны генофонда флоры, рационального использования растительных ресурсов, восстановления численности популяций многих видов, требуют гораздо большей детализации флористической и геоботанической информации. Недостаточная изученность флоры и растительности овражно-балочных систем не позволяет выработать научно обоснованную систему рационального использования ценных природных ресурсов и обосновать необходимость охраны видов и растительных сообществ.

Целью работы было проведение анализа структуры и состава растительных сообществ овражно-балочных систем северной части Ергеней. Растительные сообщества возвышенности издавна используются для выпаса овец и крупного рогатого скота, поэтому в ряде мест растительность сильно угнетена, особенно вблизи чабанских точек. Для проведения наблюдений выбраны достаточно глубокие балки, менее поврежденные скотом или же не испытывающие высокой пастбищной нагрузки. Изучалась надземная структура степных ценозов. Регулярно, раз в декаду, проводилось геоботаническое описание выбранных участков в балках Широкая, Тундугово (окрестности с. Плодовитое и Малые Дербеты Малодербетовского района), Чумакская (окрестности с. Садовое Сарпинского района). Учетные площадки располагались по трансекте, проложенной от одного склона балки до другого, в наиболее типичных местообитаниях: на склонах разных экспозиций (южная, западная, восточная) и на разных уровнях рельефа (вершины склонов, средняя часть склонов и подножия склонов). На 50–100 учетных площадках площадью 1 м² отмечалось общее количество видов, слагающих фитоценоз, указывалось их обилие по Друде, общее проективное покрытие (ПП), устанавливалась принадлежность к почвенным разностям, учитывалась роль хозяйственно-биологических групп (злаки и осоки, бобовые, разнотравье) в сложении продуктивности. Отме-



чалось фенологическое состояние вида в разные сроки вегетационного периода. Рассчитывался показатель равномерности распределения особей по площади для наиболее характерных растительных сообществ и устанавливалось среднее число видов, приходящихся в пересчете на одну из 50 учетных площадок. Изучение флоры осуществлялось путем обследования оврагов и балок маршрутным методом [4]. Анализ жизненных форм видов проведен по системе И. Г. Серебрякова [5, 6]. При распределении видов флоры на эколого-ценотические группы за основу принята система флороценофитов и ценоэлементов в понимании Р. В. Камелина [7]. Степень необходимости охраны установлена в соответствии со сведениями, изложенными в Красной книге Республики Калмыкии [8]. Номенклатура видов приведена по С. К. Черепанову [9].

Ергенинская возвышенность является водоразделом Донского и Волжского бассейнов. Водораздел платообразный, с большим числом западин суффозионного происхождения. Ергени асимметричны: водораздельная линия сильно смещена к востоку, так что восточный склон по ширине не превышает 40 км и обрывается к Прикаспийской низменности крутым склоном в 70–80 м, тогда как западный склон шириной 180–200 км постепенно спускается к долине Дона. На западе Ергени ограничиваются долиной Дона, на юге – долиной Маныча, на востоке – Прикаспийской низменностью [3].

Рельеф Ергеней эрозионный. В приводораздельной части сохранилась неширокая, почти плоская полоса с западинами и холмиками землероев. Для возвышенности характерен расчлененный рельеф местности, образованный сочетанием плоских выровненных пространств и прорезывающих их широких, протяженных балок. Овраги имеют, как правило, подчиненное значение. Балки, прорезающие восточную покатость Ергеней, вытянуты в широтном направлении, прямолинейны и обычно отделены друг от друга расстоянием в 5–10 км. Длина балок колеблется в пределах 20–80 км, причем в южной части Ергеней она увеличивается: ширина от 1000 до 3000 м, а глубина достигает 100–130 м. Склоны балок выположены и задернены, днища их широкие, продольный профиль спокойный. Четко выражены балочные террасы, занимающие значительные площади. Обширные межбалочные пространства, а также некрутые склоны заняты пашнями, используемыми для богарного земледелия.

На днищах балок расположены русла небольших рек. Речки, как правило, бессточные и наполняются лишь в весенний период, после

таяния снегов. Площадь водосбора балок Ергеней колеблется от 75 до 2000 кв. км. В летнее время водотоки в балках пересыхают, за исключением отдельных участков в местах выхода на поверхность грунтовых вод. Грунтовые воды на водоразделах залегают на глубине 10–25 м, их минерализация составляет 1–6 г/л. В понижениях глубина залегания грунтовых вод 1–5 м, а их минерализация 10–15 г/л.

Почвенный покров Ергеней представлен комплексами светло-каштановых почв и солонцов в восточной части и комплексами каштановых и темно-каштановых почв с солонцами в западной части. Почвы и почвообразующие породы Ергеней большей частью засолены. Доля почв, засоленных в верхнем метре, составляет 50–75%; доля солонцов – 10–25%, местами до 25–50 и 50–75% от площади комплекса [10]. Исследования проводились на территории овражно-балочной системы северной части Ергеней. Растительность балок отличается от стандартной растительности степи, так как условия для роста растений немного другие (повышенная влажность, определенная направленность ветров, специфическое распределение солнечной радиации в зависимости от экспозиции склонов). Все это способствует тому, что при достаточно сходном видовом составе соотношение видов растений в растительных сообществах различается, что выражается в различных процентах проективного покрытия, степени обилия видов. Кроме того, на состояние растительности балок оказывают влияние подстилающие породы (например, это очень заметно в балках с незначительными выходами мела, расположенных в окрестности с. Обильное), крутизна склона, наличие смыва, скотопрогонных троп, рекреационных зон, близость или отдаленность от населенных пунктов.

На прилегающих к балкам равнинных участках сохраняются в ряде случаев участки опустыненной полынно-дерновиннозлаковой степи на светло-каштановых солонцеватых почвах. Господствующими растениями здесь являются злаки: *Stipa lessingiana* на неповрежденных участках, *Festuca valesiaca* и *Koeleria cristata*, а также везде встречается *Poa bulbosa*. Кроме того, присутствуют *Artemisia austriaca*, и *Thymus marshallianus*. При сильном вытаптывании по обочинам дорог в массе появляются «сорные виды», такие как *Capsella bursa-pastoris* и *Taraxacum officinale* [11].

По склонам балок преобладают лерховополынные, австрийскополынные сообщества на светло-каштановых суглинистых почвах. Куртинками отмечены *Ranunculus illyricus* и *Geranium*



bulbosum, также встречаются заросли *Glycyrrhiza glabra*. В числе разнотравья не малую роль играют представители бобовых (*Trifolium arvense*, *Medicago romanica*, *Trigonella orthoceras* и др.) с вкраплениями *Euphorbia seguieriana*, *Salvia nutans* и *Gallium verum*.

Большая часть кустарников произрастает на склоне северной экспозиции и на влажном дне балок. Преобладают заросли терна колючего (*Prunus spinosa*), спиреи (*Spiraea hypericifolia*), тамарикса ветвистого (*Tamarix ramosissima*). На склоне южной экспозиции, как правило, во многих балках, встречаются одиночные кусты лоха (*Elaeagnus angustifolia*). Заболоченное дно балок зарастает тростником (*Phragmites australis*), иногда с вкраплениями борщевика сибирского (*Heracleum sibiricum*). В сухих местах отмечены заросли ежевики сизой (*Rubus caesius*) и одиночные экземпляры синеголовника плоского (*Eryngium planum*), например, в балке Чумакская.

Во влажных местах около водоемов преобладают крестовник весенний (*Senecio vernalis*.), частуха подорожниковая (*Alisma plantago-aquatica*.), сусак зонтичный (*Butomus umbellatus*), встречаются заросли яснотки пурпурной (*Lamium purpureum*). У самой воды растут *Juncus gerardii*, *J. articulatus* и *Rumex convertus*, в воде около берега в массе наблюдается *Potamogeton crispus*.

К числу достаточно часто отмечаемых растительных сообществ сухих степей следует отнести разнотравно-тырсовые, которые встречаются на незначительной площади балок и занимают преимущественно верхние части склонов южной экспозиции, располагаясь по бровке балки, где наблюдаются наиболее засушливые условия для существования растительности. В составе ассоциаций преобладают крупнодерновинные злаки (ковыли, тонконог, овсяницы). Значительное число видов, отмеченных в составе ассоциаций – настоящие ксерофиты. Дерновинные злаки составляют до 50% от списка установленных в подобных сообществах видов. В ассоциации доминирует тырса (*Stipa capillata*), абсолютное ПП которого, составляет от 45 до 60%. В ряде мест ПП ковыля доходит до 70%. В подобных сообществах всегда можно встретить засухоустойчивые виды злаков. Высоким процентом ПП отличается типчак (*Festuca valesiaca*), участие его достигает 30%, и меньшая доля приходится на тонконог (*Koeleria cristata*), абсолютное ПП которого не превышает 15%. В составе разнотравья во многих списках отмечается обилие вероники колосистой (*Veronica spicata*), резака обыкновенного (*Falcaria vulgaris*), скабиозы желтой (*Scabiosa ochroleuca*), подмаренника на-

стоящего (*Galium verum*), тысячелистника благородного (*Achillea nobilis*). Достаточно крупными участками произрастают представители семейства Fabaceae: солодка голая (*Glycyrrhiza glabra*), астрагал австрийский (*Astragalus austriacus*), астрагал эспарцетовый (*A. onobrychis*), вязель пестрый (*Coronilla varia*), клевер земляничный (*Trifolium fragiferum*), донник белый (*Melilotus albus*), горошек тонколистный (*Vicia tenuifolia*) и др. По потяжинам по краям ассоциаций дерновинно-злаковой степи произрастают степные кустарники: *Spiraea hypericifolia*, *Atraphaxis spinosa*. Эти растения иногда образуют четко обозначенные куртины, где ПП кустарников может достигать 80–90%.

По достаточно эродированным склонам отмечаются разнотравно-тонконоговые сообщества. Доминирующим видом является тонконог стройный. Его доля в ПП не столь значительна и достигает 15–20%. В составе ассоциаций доминируют засухоустойчивые ксерофильные виды злаков: *Puccinellia dolicholepis*, *Festuca valesiaca*, *Poa bulbosa*, *Anisantha tectorum*. Представители семейства Fabaceae (*Medicago falcata*, *Coronilla varia*) составляют 3–5% в общем ПП данного сообщества.

На южных, разной крутизны склонах встречаются куртинки разнотравно-типчакового сообщества, где разрозненно встречаются те же ксерофильные виды злаков, составляющие до 80% видов. В числе злаков отмечены, кроме того: *Anisantha tectorum* (10–15%), *Agropyron pectinatum* (5%), *Eremopyrum triticeum* (2–3%) и весной в списке встречается *Carex praecox* (2–10%). Разнотравье отличается высоким представительством *Potentilla argentea* (20%), а в составе 24% Fabaceae чаще других отмечены: *Lathyrus vernus* (5%), *Astragalus contortuplicatus* (8%) и *Astragalus austriacus* (4–5%).

Изредка в местах близких к участкам байрачных лесков присутствие бобовых увеличивается до 50%. Они входят в состав одной ассоциации: тырсово-бобовой. В травостое преобладающими являются степные элементы (50–60%), основное число которых включает настоящие ксерофиты. Обилие представителей Fabaceae: *Medicago falcata*, *Medicago romanica*, *Melilotus albus*, *Melilotus officinalis*, *Coronilla varia*, *Vicia tenuifolia* и *Vicia cracca*, *Glycyrrhiza glabra* наблюдается также на оголенных, нарушенных выпасом или промоинами местах. Здесь отмечается присутствие многих видов зонтичных, сложноцветных. Не столь широко в составе сообщества представлена ассоциация разнотравно-грудницева. Она занимает незначительные участки в местах эрозии почвы.



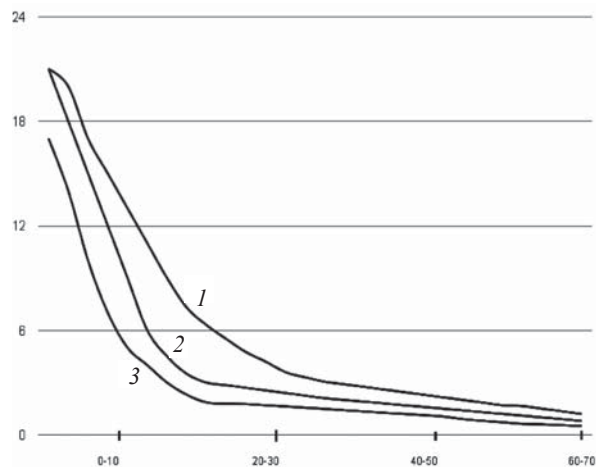
В составе этих сообществ отмечены *Galatella villosa*, *Helichrysum arenarium*, *Achillea millefolium*.

По склонам северной экспозиции в ряде мест формируются типчаково-разнотравные сообщества. Они же отмечены в местах нарушенных, где наблюдаются значительные эрозионные процессы. Ведущее место занимает *Festuca valesiaca*, ПП которого достигает 90%. Настоящие ксерофиты в составе этого сообщества степной растительности составляют 82% от числа отмеченных видов. В разнотравье преобладают сложноцветные и бобовые – 20%, из злаков большим участием отличается мятлик луковичный (8%). Следует отметить, что в природных перелесках по ложбинам Ергеней в составе подлеска отмечены ассоциации терновно-разнотравные. В травяно-лесных западинах по не столь крутым, пологим склонам балок представлены сообщества злаково-разнотравные, где в их составе доминантами являются представители бобовых, розоцветных; в числе содоминантов встречаются губоцветные (*Phlomis pungens*, *Thymus marschalianus*, *Marrubium praecox*).

В пределах изученных балок по их отрогам изредка наблюдаются узколиственноковыльно-разнотравные сообщества. Они отмечены на склонах западной экспозиции отрогов на достаточно обнаженных участках, в случае непосредственной близости обнажений материнских или подстилающих пород. Участие степных видов в их сложении оценивается высоко (80–90%). Следует отметить, что среди них настоящие ксерофиты в списке присутствуют в меньшем числе, их представительство оценивается 45–52%, чаще отмечаются виды переходных экотипов. Так, из злаков (20–30%) в составе данного сообщества доминирует мезоксерофит *Stipa lessingiana* (20%).

Как пример описания изучаемых балок, приводим сведения, собранные нами в 2014–2015 гг. при обследовании балки Широкая. Балка расположена в Малодербетовском районе на границе с Волгоградской областью. Она протянута с запада на восток на 5 км. Ширина балки достигает в ряде мест до 350 м. Почвы на склонах балок светло-каштановые, местами отмечены суглинки и незадернованные выходы песка. Склоны её крутые, их высота достигает 15 м. Более пологим и низким является северный склон, на котором отмечены ковыльниково-разнотравные сообщества. Доминантами в них являются ковыль сарептский и тырса. Их участие в растительном покрове составляет 15–20%. Следующим по представительству является сообщество злаково-белопопынно-разнотрав-

ное с доминирующей ролью типчака и полыни белой (*Artemisia lerchiana*). ПП варьирует от 15 до 20%. По мере углубления балки в ряде мест представительство полыни белой уменьшается и в ассоциациях доминирующую роль получает ромашник (*Tanacetum achilleifolium*), соседствующий с типчаком. ПП ромашника может достигать 20–30%. У подножия балки отмечается сообщество, где полосами произрастают шалфей степной (*Salvia stepposa*), солодка голая. Их ПП местами доходит до 40% и более. На дне балки в составе разнотравно-злакового сообщества преобладают типчак, шалфей степной, зопник колючий. На дне балки, на небольшом участке произрастает 28 деревьев боярышника (*Crataegus monogyna*) высотой 5–7 м. Между деревьями заросли 2–3-метрового терна (*Prunus spinosa*). Под их кроной отмечается ежевика (*Rubus caesius*), крапива жгучая (*Urtica urens*), щавель конский (*Rumex confertus*). В случаях, когда заросли более разрежены (уменьшается доля терна), в растительном покрове доминирует подмаренник цепкий (*Galium aparine*), молочай Сегюера (*Euphorbia seguieriana*), лапчатка астраханская (*Potentilla astracanic*). Общее ПП травяного покрова может достигать до 60%. В ряде мест, где ясменник (*Asperula arvensis*) замещает молочай, оно уменьшается до 15–20%. Коэффициент рассеяния (дисперсности), полученный делением общего числа видов на 50 площадках на среднее число их на площадке, равен 2,05. На рисунке показано распределение видов по классам встречаемости в данной ассоциации. Выявляется, что число видов с высокими показателями встречаемости значительно меньше, чем число видов со средними показателями.



Распределение видов по классам встречаемости в злаково-белопопынных разнотравных сообществах балок Ергеней: 1 – б. Широкая; 2 – б. Тундутово; 3 – б. Чуманская



На южном сухом склоне растительность опережает по срокам вегетации и к началу лета выгорает. Здесь отмечены сообщества астрагало-ковыльниковые, со значительным участием коровяка (*Verbascum phoeniceum*), ириса (*Iris pumila*), гвоздики (*Dianthus pallidiflorus*), чины луговой (*Lathyrus pratensis*). В центральной части балки в составе деревьев отмечено присутствие боярышника однопестичного, тополя серебристого, вяза гладкого, дуба черешчатого, лоха узколистного. В подлеске присутствует бобовник (миндаль низкий). Отмечено хорошее состояние всех деревьев, имеется подрост боярышника, тополя, лоха. В местах выхода незадернованных песков произрастают псаммофиты: чабрец Палласа, полынь песчаная, цмин песчаный, василек скабиозовидный, молочай лозный. В составе разнообразных растительных сообществ, описанных в данной балке, зарегистрировано 110 видов из 31 семейства, 60 родов.

Всего в исследованных трех балках отмечено 156 видов. К высшим споровым относится

1 род – хвощ, включающий 3 вида: *Equisetum palustre*, *E. ramosissimum*, *E. hiemale*. Во флоре исследованной территории по числу видов два первых места занимают семейства Астровые (*Asteraceae*) – 14,76% и Мятликовые (*Poaceae*) – 10,0%. Далее следует семейство Крестоцветные (*Brassicaceae*) – 5,24%.

По классификации Раункиера [12] преобладающее число видов, отмеченных в общем списке, относится к гемикриптофитам – 52% и терофитам – 28%. Анализ флоры по экологическим группам выявил преобладание ксеромезофитов – 56%, среди которых главенствуют травянистые длительновегетирующие многолетники – 34%, эфемероиды – 12% и эфемеры – 9%. Основное фитоценотическое значение принадлежит ксерофитам (38%).

В формировании продуктивности анализируемых ценозов по исследованным балкам не наблюдается большой разницы в участии хозяйственно-биологических групп растений (табл. 1).

Таблица 1

Участие агроботанических групп в формировании продуктивности злаково-белопопынно-разнотравного ценоза в 2014–2015 гг.

Название балки	Среднее участие к общей массе, %			Продуктивность, ц/га
	злаки + осоки	бобовые	разнотравье	
Широкая	52,84±4,52	20,17±2,64	14,40±2,0	8,3±0,7
Чумакская	49,3±3,21	19,00±3,05	10,48±1,45	6,7±0,5
Тундутово	50,93±3,42	20,08±2,75	10,85±1,48	7,0±0,42

Наблюдается лишь особенность, проявляющаяся в том, что почти половину ценных кормов составляют злаки и осоки: *Stipa lessingiana*, *S. capillata*, *Festuca valesiaca*, *Koeleria cristata*, *Agropyron desertorum*, *Poa bulbosa*, *P. angustifolia*, *Anisantha tectorum* и др. Осоки играют ведущую роль весной, в условиях достаточного увлажнения почвы. Среди них отмечены: *Carex praecox*, *C. melanostachya*, *C. stenophylla*. Количество бобовых варьирует в зависимости от степени стравленности участков. В основном бобовые представлены: *Medicago romanica*, *M. lupulina*, *M. sativa*, *Melilotus albus*, *Trifolium artense*, *T. diffusum*, *Trigonella orthoceras*, *Vicia hirsuta* и др. Состав разнотравья меняется в соответствии с временами года. Весной значительно участие эфемеров и эфемероидов, практически неподаваемых животными. К концу весны возрастает участие крестоцветных: *Capsella bursa-pastoris*, *Descurainia sophia*, *Arabidopsis toxophylla* и др. Летом и осенью в составе разнотравья прева-

лируют маревые (*Kochia prostrata*, *Petrosimonia oppositifolia*, *Chenopodium glaucum* и др.) и сложноцветные. Наблюдения, проведенные в 2014–2015 гг., позволили установить, что максимальное количество наземной массы формируется к концу июня, затем наблюдается летняя пауза, связанная с высокими температурами июля.

Коэффициент общности видового состава растительности исследованных балок, установленный по формуле Жаккара, равен 0,46. Невысокое значение коэффициента может свидетельствовать о своеобразии флоры каждой балки в отдельности, где формируются ценозы, состав которых зависит от условий увлажнения как самой балки, так и годов исследования.

В исследованных балках отмечено 16 видов редких и находящихся под угрозой исчезновения растений (табл. 2), внесенных Красную книгу Калмыкии [8]. Редкость растений связана со многими причинами, естественными и антропогенными (выпас, сенокосение).



Таблица 2

Список видов, входящих в Красную книгу
Калмыкии (2015 г.)

Вид	Статус
<i>Equisetum ramosissimum</i> Desf.	3
<i>Equisetum hiemale</i> L.	3
<i>Carex secalina</i> Wahlenb.	2
<i>Iris pumilla</i> L.	2
<i>Ornithogallum fischerianum</i> Krasch.	2
<i>Tulipa biflora</i> Pall.	3
<i>Melica transsilvanica</i> Schur.	3
<i>Stipa pennata</i> L.	2
<i>Ferula caspica</i> Bieb.	2
<i>Scorzonera tuberosa</i> Pall.	3
<i>Crambe tataria</i> Sebeok	3
<i>Crambe aspera</i> Bieb.	3
<i>Salvia nutans</i> L.	4
<i>Astragalus cornutus</i> Pall.	2
<i>Delphinium puniceum</i> Pall.	2
<i>Valeriana tuberosa</i> L.	3

Несомненно, что овражно-балочные системы Ергеней являются резерватами биоразнообразия и играют важную роль в его сохранении. В основном овражно-балочную сеть можно рассматривать как перспективные эталоны особо охраняемых природных территорий, где они могут быть «узлами» особо охраняемых природных территорий или «коридорами», соединяющими эти «узлы».

Образец для цитирования:

Бакташева Н. М., Босхамджиева С. Г., Арсенов Я. Э. Анализ состояния растительности балок северной части Ергенинской возвышенности в пределах Республики Калмыкия // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 463–468. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-463-468.

Список литературы

1. Краснов А. Н. Отчет о фитогеографических исследованиях в Калмыцких степях // Тр. Геол. комитета. 1995. Т. XIV, № 1. С. 133–167.
2. Пачоский И. К. Ергени как граница европейской и азиатской растительности // Вестн. естествозн. 1830. № 1–9. С. 402–412.
3. Высоцкий Г. Н. Ергеня : Культурно-фитологический очерк // Тр. Бюро по прикл. бот. Пг., 1915. Т. 8, № 10–11. С. 1113–1436.
4. Общесоюзная инструкция по проведению геоботанического обследования природных кормовых угодий и составлению крупномасштабных геоботанических карт. М., 1984. 105 с.
5. Серебряков И. Г. Жизненные формы высших растений // Полевая геоботаника. 1964. № 3. С. 146–205.
6. Серебряков И. Г. Экологическая морфология растений. М., 1962. 378 с.
7. Камелин Р. В. Флороцено типы растительности Монгольской Народной Республики // Бот. журн. 1987. Т. 7, № 12. С. 1580–1594.
8. Красная книга Калмыкии. Т. 2. Редкие и находящиеся под угрозой исчезновения растения и грибы. Элиста, 2014. 199 с.
9. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
10. Джиджиков В. Н., Степанец Н. Г., Шаратов Б. Д. Почвы Калмыкии и пути их освоения. Элиста, 1972. 66 с.
11. Бакташева Н. М., Босхамджиева С. Г. Оценка современного состояния лесоаграрных ландшафтов Северо-Восточных Ергеней. Элиста, 2012. 108 с.
12. Raunkiaer C. The life forms of plants and statistical plant geography. Oxford, 1934. 632 p.

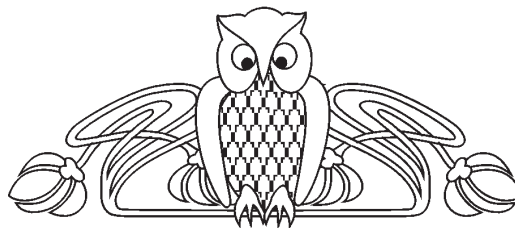


УДК 630.228.82+630.228.6

ВОЗРАСТНАЯ СТРУКТУРА ДРЕВОСТОЕВ НАГОРНЫХ НИЗКОСТВОЛЬНЫХ ДУБРАВ ЮГА ПРИВОЛЖСКОЙ ВОЗВЫШЕННОСТИ

А. М. Самсонова, С. В. Кабанов, Е. В. Самсонов

Саратовский государственный аграрный университет
имени Н. И. Вавилова
E-mail: sibir78@list.ru



В статье рассматривается динамика возрастной структуры древостоев нагорных низкоствольных дубрав юга Приволжской возвышенности. Приводятся данные таксации пятнадцати пробных площадей, заложенных в трех лесничествах Саратовской области в наиболее распространенных типах лесорастительных условий (C_1 , C_{1-2} и D_1). Возраст определялся для всех деревьев пробной площади по кернам, взятым возрастным буром на уровне корневой шейки. Установлено, что возрастная структура древостоев, смешанных по составу порослевых дубрав, в процессе роста и развития претерпевает значительную трансформацию, в результате которой формируются циклично-разновозрастные и ступенчато-разновозрастные древостои. Усложнение возрастной структуры древостоя происходит в первую очередь за счет липы мелколистной и клена остролистного. Более 60% деревьев в древостоях появляется через 6 и более лет после сплошной рубки. Число деревьев, возникших в первые 5 лет после рубки, не превышает 34%. Только в отдельных фитоценозах имеются деревья клена и липы, сформировавшиеся из подроста предварительного возобновления. Присутствие деревьев дуба черешчатого предварительного возобновления отмечается значительно реже. **Ключевые слова:** возрастная структура, динамика возрастной структуры, разновозрастный древостой, тип возрастной структуры, абсолютный возраст, нагорная дубрава, порослевая дубрава, дуб черешчатый.

Age Structure of Coppice Tree Stands of Upland Oak Forests of the Southern Part of Privolzhskaya Vozvyshennost'

A. M. Samsonova, S. V. Kabanov, Ye. V. Samsonov

The article discusses the dynamics of the age structure of coppice tree stands of upland oak-groves of the southern part of Privolzhskaya Vozvyshennost'. Data is provided about fifteen sample plots which were laid in three forest areas of the Saratov region in the most common types of forest conditions (C_1 , C_{1-2} and D_1). Age was determined for all trees on the sample plot by the cores taken by age borer at the root collar. It is determined that the age structure of mixed upland oak coppice is undergoing significant transformation in the process of growth and development as a result of which cyclically uneven-aged and stepwise uneven-aged forest stands are formed. The complication of the age structure of forest stands occurs first of all by *Tilia cordata* Mill. and *Acer platanoides* L. More than 60% of the trees appear in 6 and more years after clear felling in the forest stands. The number of trees that occurred in the first 5 years after felling does not exceed 34%. Only in some plant communities are maple and lime trees formed from pre-renewal undergrowth. The presence of pre-renewal oak trees (*Quercus robur* L.) is much rarer.

Key words: age structure, age structure dynamics, uneven-aged forest stand, age structure type, absolute age, upland oak-grove, oak coppice, English oak.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-469-475

В научной литературе имеются сведения о возрастной структуре семенных дубрав [1, 2]. В то же время данных о возрастной структуре производных дубрав мало [3] либо они представлены в виде онтогенетической структуры ценопопуляций дуба [4–7]. В связи с этим вопросы, касающиеся особенностей возрастной структуры и ее динамики в порослевых дубравах, требуют дальнейшего рассмотрения.

Характеристика объектов и методы исследований

С целью изучения возрастной структуры дубовых древостоев в 2011–2013 гг. в Вязовском, Красноармейском и Новобурасском лесничествах Саратовской области было заложено пятнадцать пробных площадей в древостоях естественного порослевого происхождения в наиболее распространенных в лесничествах типах лесорастительных условий C_{1-2} , C_1 и D_1 соответственно (по классификации П. С. Погребняка [8]). Места закладки проб предварительно намечались по таксационным описаниям с учетом средних характеристик древостоев, полученных в результате статистической обработки материалов массовой таксации. Пробы охватывают практически весь возрастной ряд дубовых древостоев данных лесничеств (от 21 года до 103 лет).

Пробные площади Вязовского лесничества, за исключением ПП_1В, характеризуются высокой долей участия дуба в первом ярусе (от 60% и выше). Древостои двухъярусные, с хорошо выраженным вторым ярусом, образованным преимущественно липой и кленом. С возрастом во втором ярусе появляется содоминирующая порода. Бонитет наиболее молодой пробы –



2, наиболее старой – 5а. Абсолютная полнота от 20,4 до 41,4 м²/га. Тип леса – дубняк дубравно-мятликовый.

Пробные площади Красноармейского лесничества также характеризуются высокой долей участия дуба в первом ярусе (от 50% и выше). Кроме пробы ПП_4К, древостои остальных пробных площадей двухъярусные, с хорошо выраженным вторым ярусом. Доминирующая порода второго яруса – липа или клен. Случаи совместного одинаково выраженного участия этих пород в составе второго яруса редки. Бонитет наиболее молодой пробы – 3, наиболее старой – 5. Абсолютная полнота – от 27,4 до 33,3 м²/га. Тип леса – дубняк узколистномятликовый.

Доля участия дуба в составе древостоев пробных площадей Новобурасского лесничества различна. В молодых древостоях (ПП_1Т и ПП_2Т) она не превышает 30%. В древостоях со средним возрастом дуба 58 и более лет доля участия дуба составляет от 60 до 90%. Древостои трех из пяти проб (кроме двух наиболее молодых) двухъярусные с хорошо выраженным вторым ярусом, образованным липой и кленом. Бонитет наиболее молодой пробы – 3, наиболее старой – 4. Абсолютная полнота древостоя – от 29,1 до 43,3 м²/га. Тип леса – дубняк пакленовый.

Изученные дубравы являются насаждениями многократной порослевой генерации (по оценке экспертов, 4–5-я генерация), возникшими вследствие сплошных рубок.

Пробные площади закладывались круговой формы постоянным радиусом 10–13 м. Если количество деревьев дуба на площадке составляло менее 200 шт., то в насаждении закладывалось несколько круговых площадок, данные с которых обсчитывались как одна пробная площадь. На пробной площади проводился сплошной перебор. Для каждого дерева определялась видовая принадлежность. Возраст деревьев подсчитывался по кернам, взятым возрастным буром для твердых пород древесины фирмы Haglöf на уровне корневой шейки. Отверстия на стволе дерева забивались деревянными колышками. Во избежание заражения деревьев сразу после бурения бур дезинфицировался. Дальнейшая обработка кернов и анализ данных проводились в камеральных условиях с использованием программ Microsoft Excel 2007, Statistica 6.1.

Вычисление таксационных показателей древостоев (табл. 1) проводилось по общепринятым в таксации методикам [9].

Возрастная структура смешанного древостоя

После обработки полученных данных о возрасте каждой особи деревьев группировались по пятилетним интервалам возраста (рис. 1), определялся тип возрастной структуры (табл. 2) смешанного древостоя по классификации Г. Е. Комина [10]. Пробные площади выстроены в последовательный временной ряд (см. рис. 1), чтобы проследить динамику возрастной структуры дубрав.

На ранней стадии развития дубовых древостоев после сплошной рубки формируется условно-разновозрастный тип возрастной структуры, характеризующийся наличием одного поколения деревьев, но с большой амплитудой колебания возраста. Это характерно для первых двух проб линейки каждого лесничества (см. рис. 1). Средний возраст дуба на этих пробах от 21 до 42 лет. Коэффициент вариации и размах возраста различен. Наименьший коэффициент вариации возраста смешанного древостоя 17% (ПП_2Т), наибольший 32% (ПП_4В). Минимальный размах возраста – 23 года, отмечен на самой «молодой» пробе Вязовского лесничества (ПП_4В), максимальный – 47 лет на ПП_1Т.

Дальнейший рост древостоя сопровождается усложнением возрастной структуры. Циклично-разновозрастный тип структуры отмечен на ПП_5К, ПП_1В, ПП_2К, ПП_6В и ПП_5Т. Здесь нет полных разрывов между поколениями деревьев, а лишь значительное уменьшение количества деревьев с промежуточным возрастом, присутствуют несколько максимумов и минимумов. Ступенчато-разновозрастный тип возрастной структуры отмечен на ПП_4Т, ПП_1К и ПП_2В. В таких древостоях можно наблюдать несколько поколений деревьев, резко обособленных друг от друга, с полным отсутствием деревьев промежуточных возрастов.

По мере роста в возрастной динамике наблюдается усложнение и трансформация возрастной структуры в сторону циклично-разновозрастного и ступенчато-разновозрастного типов. Причем переход в спелом возрасте к ступенчато-разновозрастной структуре наблюдается чаще, чем к циклично-разновозрастной. Наиболее старовозрастное (149-летнее) нагорное дубовое сообщество, сохранившееся в Саратовской области, с уникальной трехъярусной структурой древостоя расположено на ООПТ регионального значения «Вязовская вековая дубрава». Исследования этой дубравы показало, что древостой здесь также имеет ступенчато-разновозрастную структуру [11].



Таблица 1

Таксационные показатели древостоев пробных площадей

Пробная площадь	Возраст, лет	Состав	Бонитет	Число деревьев, шт./га	Средние		Сумма площадей сечений стволов, м ² /га	Запас, м ³ /га
					высота, м	диаметр, см		
ПП_4К	21	5Д5Лп ед. Кл	3	5955	7,9	8,6	29,95	129,7
ПП_4В	25	I 7Д3Б ед. Ряб II 9Лп1Кл+Вз	2	510	10,9	14,3	12,3	70,3
	15		1	2930	8,9	6,9	14,8	72,8
ПП_1Т	24	2Д3Кл3Лп2Лщ	3	13121	9,0	8,2	29,05	138,36
ПП_3К	29	I 7Д3Лп II 10Кл	4	1736	8,1	11,9	18,19	171,0
	35		5а	894	6,0	3,7	14,58	45,7
ПП_5В	33	I 6Д4Лп II 9Кл1Вз	2	622	14,6	15,6	14,1	10,2
	31		3	1206	10,8	6,9	6,3	4,8
ПП_2Т	42	3Д3Кл4Лп ед.Б, Ос	3	2321	13,4	14,5	27,47	177,88
ПП_5К	64	I 8Д2Кл II 10Лп	5	1342	11,7	15,9	20,87	122,9
	48		5а	2053	7,8	8,8	12,42	71,1
ПП_1В	64	I 7Лп2Д+Б ед. Ос II 10Кл+Вз	5	264	13,9	20,3	37,6	25,2
	42		5	660	8,1	7,7	3,8	3,4
ПП_3Т	58	I 8Д2Б II 6Лп4Кл	4	509	15,0	16,8	13,59	109,55
	50		4	2825	13,1	14,4	19,33	127,88
ПП_2К	71	I 9Д1Кл II 10Лп	5	716	12,3	22,1	17,29	70,3
	52		5	1431	9,8	8,7	14,86	72,8
ПП_6В	78	I 10Д II 7Лп3Кл	4	396	15,9	24,3	19,0	12,7
	57		5	735	11,5	12,9	14,6	11,0
ПП_4Т	74	I 9Д1Б II 9Лп1Кл	4	753	15,7	18,6	22,48	188,14
	56		5	961	12,8	14,2	12,72	100,93
ПП_1К	103	I 7Д3Кл II 10Лп	5	772	12,2	27	20,78	122,4
	39		5а	866	7,1	8,4	6,61	32,7
ПП_2В	102	I 8Д2Б II 6Лп4Кл	5а	226	13,6	28,3	17,59	120
	48		5	471	9,0	14,5	15,09	80,8
ПП_5Т	96	I 7Д3Б II 6Лп4Кл	4	245	19,1	29,4	18,27	172,79
	72		5	1620	14,3	17,1	25,04	177,70

Примечание. ___К – Красноармейское лесничество, ___В – Вязовское лесничество, ___Т – Новобурасское лесничество.

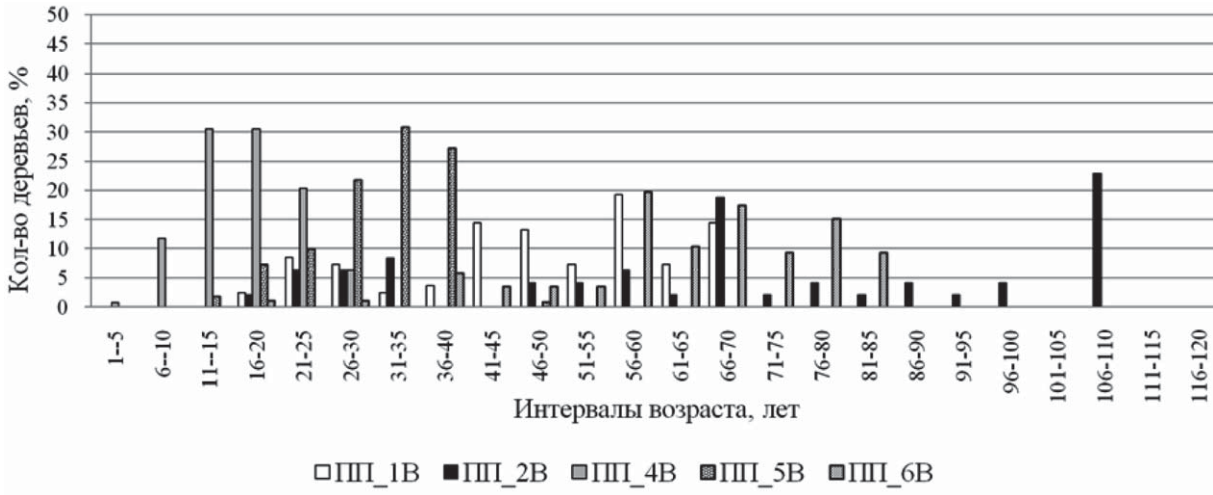
Высокий коэффициент вариации и большой размах возраста изучаемых древостоев обеспечивается за счет особей клена семенного происхождения, в том числе особей, которые остались на пробе после рубки, и в меньшей степени за счет особей липы, также оставшихся после рубки или возникших впоследствии с течением времени.

Возрастная структура дуба и сопутствующих пород

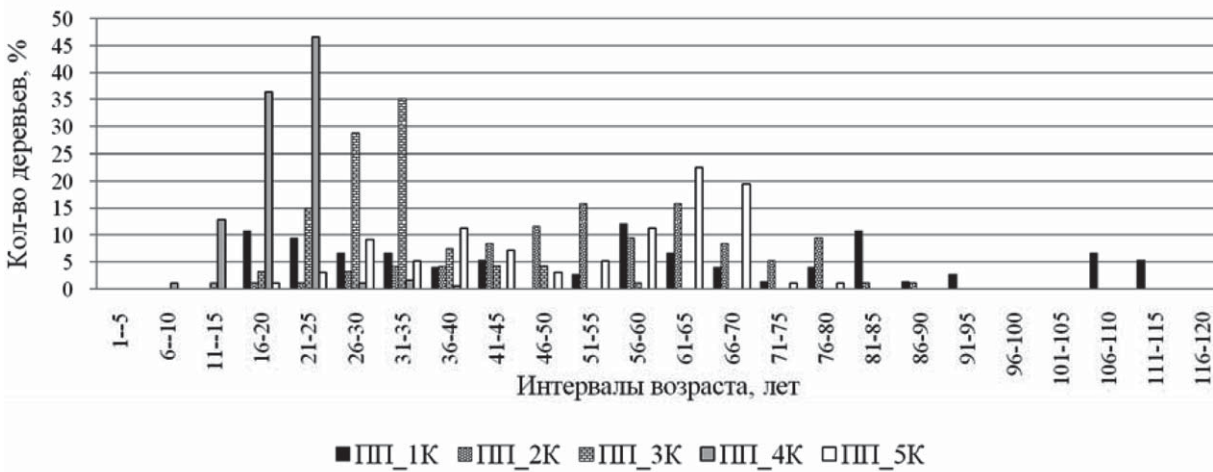
В литературных источниках отмечается возможность появления поросли в течение нескольких лет после рубки, а также у деревьев любого возраста низкого, по различным причинам, жизненного состояния. Эти факторы

могут быть причиной усложнения возрастной структуры производных дубрав. Для установления роли дуба и сопутствующих пород в формировании возрастной структуры древостоя была проанализирована каждая порода в отдельности (рис. 2).

На рис. 2 представлена обобщенная диаграмма распределения особей пяти пробных площадей каждого лесничества по группам в зависимости от времени появления на пробной площади: 1-я группа – особи, появившиеся до рубки; 2-я группа – особи, возникшие после рубки в течение 5 лет; 3-я группа – особи, появившиеся через 6 и более лет. Для сравнения возрастная структура приводится по количеству деревьев и по площади поперечных сечений.



а



б



в

Рис. 1. Возрастная структура смешанных древостоев в лесничестве: а – Вязовском, б – Красноармейском, в – Новобурасском



Таблица 2

Типы возрастной структуры смешанных древостоев на пробных площадях

Пробная площадь	Давность проведения рубки, лет	Средний возраст дуба на пробе, лет	Коэффициент вариации возраста смешанного древостоя, %	Размах возраста, лет	Тип возрастной структуры
ПП_4К	24	21	21	29	Условно разновозрастный
ПП_4В	28	25	32	23	
ПП_1Г	25	24	28	47	
ПП_3К	34	29	24	46	Условно разновозрастный
ПП_5В	36	33	21	35	
ПП_2Г	47	42	17	33	
ПП_5К	70	64	29	62	Циклично-разновозрастный
ПП_1В	68	64	30	54	
ПП_3Г	59	58	16	39	Условно разновозрастный
ПП_2К	80	71	26	69	Циклично-разновозрастный
ПП_6В	82	78	22	65	
ПП_4Г	77	74	33	56	Ступенчато-разновозрастный
ПП_1К	112	103	52	96	Ступенчато-разновозрастный
ПП_2В	109	102	42	90	
ПП_5Г	101	96	26	97	Циклично-разновозрастный

Рассматривая возрастную структуру древостоя, исходя из количества деревьев в каждой группе, однозначно просматривается преобладающая группа особей. Для всех трех лесничеств это группа деревьев, появившихся через 6 и более лет после рубки. В этой группе по породному составу преобладают деревья липы в Вязовском и Красноармейском лесничествах (около 42%) и клена в Новобурасском лесничестве (около 33%). Наименьшую долю в этой группе среди всех лесничеств составляют деревья дуба (от 3 до 13%). Следующая по величине группа деревьев, возникших в первые 5 лет после рубки. В Вязовском и Красноармейском лесничествах в этой группе незначительно преобладают деревья дуба (около 15%), в Новобурасском лесничестве незначительно преобладает клен (около 14%). Доля группы деревьев, возникших до рубки, в возрастной структуре невелика и составляет не более 5,5% от общего количества деревьев. Эта группа преимущественно состоит из клена (2–4%) и липы (0,2–2%). Менее 0,2% в этой группе составляют деревья дуба.

Фитоценологическое значение деревьев самой многочисленной группы несколько отстает

от динамики численности, но имеет тенденцию к усилению влияния.

Преобладающая группа особей в возрастной структуре смешанных древостоев по площади поперечных сечений среди трех лесничеств четко не выделяется. Доли деревьев, появившихся сразу после рубки и через 6 и более лет, примерно равнозначны и составляют от 41 до 56%. Группа деревьев, возникших сразу после рубки, преимущественно состоит из деревьев дуба (от 29 до 38%) и в меньшей степени из деревьев липы (от 5 до 10%) и клена (от 1,7 до 9%). Группа деревьев, появившихся через 6 и более лет после рубки, преимущественно состоит из деревьев липы (от 27 до 35%) и в меньшей степени из деревьев дуба (от 7 до 21%) и клена (от 8 до 13%). Доля деревьев, появившихся до сплошной рубки, в возрастной структуре древостоев всех трех лесничеств незначительна и составляет от 1 до 3%. Эта группа образована в основном липой и кленом, доля которых по отдельности не превышает 2% от общего количества деревьев. Помимо этого, в данную группу вошли единичные особи дуба, однако их доля не превышает 1% от общей выборки.

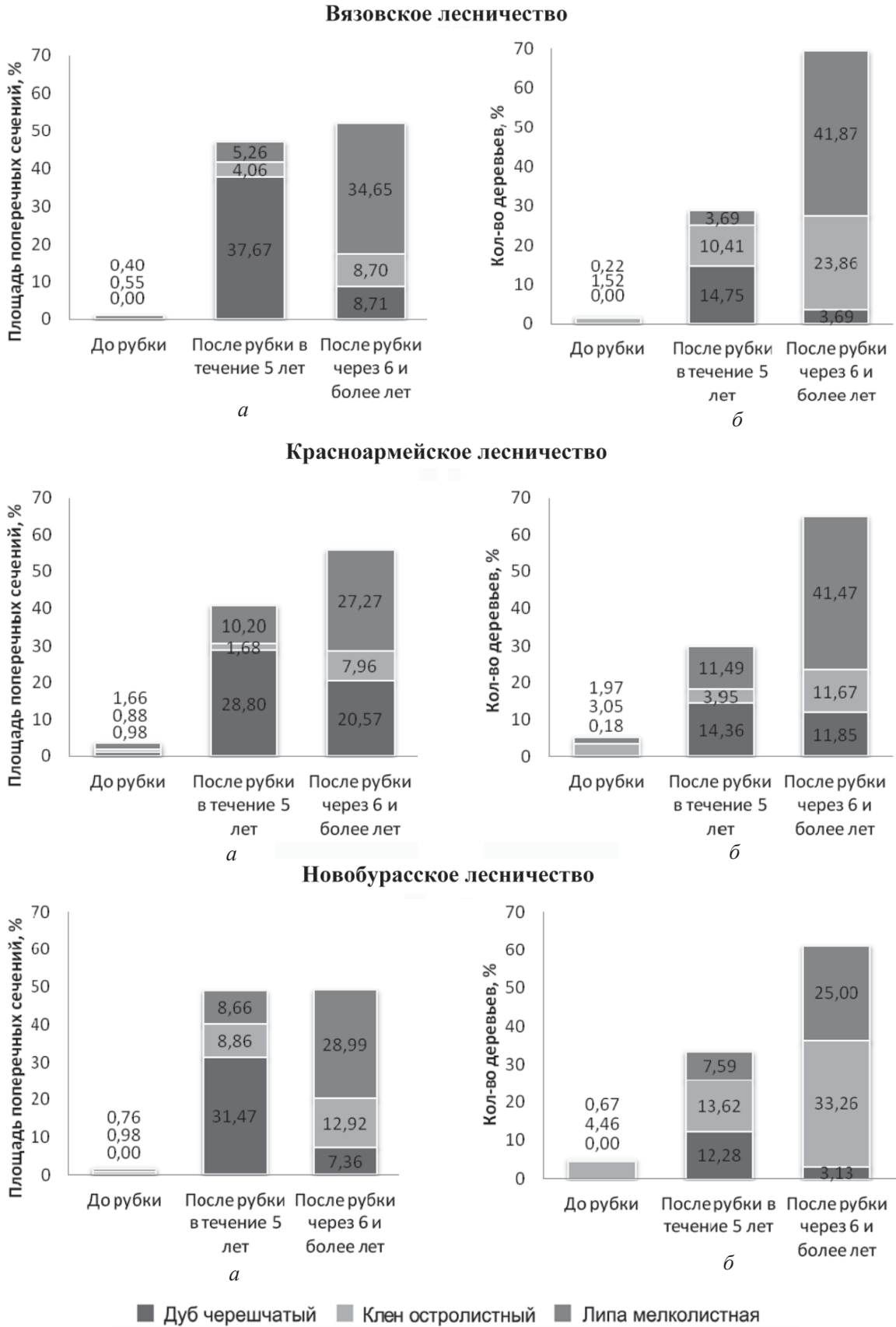


Рис. 2. Распределение особей по породам и трем группам в зависимости от времени появления в древостое: а – по площади поперечного сечения; б – по количеству деревьев



Выводы

1) Возрастная структура древостоев смешанных по составу порослевых дубрав в процессе роста и развития претерпевает значительную трансформацию, в результате которой формируются циклично-разновозрастные и ступенчато-разновозрастные древостои. Причем переход в спелом возрасте к ступенчато-разновозрастной структуре наблюдается чаще, чем к циклично-разновозрастной;

2) усложнение возрастной структуры древостоя происходит в первую очередь за счет липы и клена, подрост которых в процессе роста достигает древесного полога;

3) более 60% деревьев на пробных площадях появилось через 6 и более лет после сплошной рубки. В Вязовском и Красноармейском лесничествах значительную долю этих особей составляют деревья липы (41,9 и 41,5% соответственно), в Новобураском – деревья клена (33,3%). Наименьшую долю в этой группе в Вязовском и Новобураском лесничествах составляют деревья дуба (3,7 и 3,1% соответственно). Группа особей, появившихся в первые 5 лет после рубки, не превышает 34%. Доля деревьев дуба в этой группе составляет от 12,3 до 14,8%, клена от 4,0 до 13,6%;

4) в отдельных фитоценозах имеются деревья клена и липы, сформировавшиеся из подростка предварительного (до рубки) возобновления. Присутствие деревьев дуба предварительного возобновления отмечается значительно реже.

Список литературы

1. Денисов А. К. Возрастная структура и развитие девственных дубрав // Лесн. журн. 1965. № 5. С. 34–36.
2. Михайлов М. М. Строение и ход роста Приволжских семенных нагорных дубовых насаждений Чувашской АССР // Сб. тр. Поволж. лесотехн. ин-та. Йошкар-Ола, 1961. № 55. С. 43–58.
3. Самсонова А. М., Кабанов С. В., Самсонов Е. В. Возрастная структура древостоев нагорных низкоствольных дубрав Красноармейского лесничества Саратовской области // Вестн. Алт. гос. аграр. ун-та. Барнаул, 2014. № 7. С. 65–70.
4. Грищенко К. Г. Демографическая структура ценопопуляций видов-эдификаторов производных липовых и кленовых лесов в Саратовском правобережье : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2008. 19 с.
5. Кабанов С. В. Структурное разнообразие дубрав лесопарка «Кумысная поляна» // Вестн. Саратов. госагроун-та им. Н. И. Вавилова. 2006. № 6. С. 9–14.
6. Овчаренко А. А. Эколого-ценотическая характеристика и динамика пойменных дубрав Прихоперья : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2005. 16 с.
7. Ревякин М. А. Современное состояние и принципы формирования противоэрозионных дубовых лесов южной части Приволжской возвышенности : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. Саратов, 2003. 19 с.
8. Погребняк П. С. Общее лесоводство. М. : Колос, 1968. 440 с.
9. Анучин Н. П. Лесная таксация. М. : Лесн. пром-сть, 1977. 512 с.
10. Комин Г. Е. К вопросу о типах возрастной структуры насаждений // Лес журн. 1963. № 3. С. 37–42.
11. Самсонова А. М., Кабанов С. В., Самсонов Е. В. Старовозрастные дубравы Вязовского лесничества // Изучение, сохранение и восстановление естественных ландшафтов : сб. ст. III Междунар. науч.-практ. конф. (г. Волгоград, 7–10 окт. 2013 г.). М. : Планета, 2013. С. 162–168.

Образец для цитирования:

Самсонова А. М., Кабанов С. В., Самсонов Е. В. Возрастная структура древостоев нагорных низкоствольных дубрав юга Приволжской возвышенности // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 469–475. DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-4-469-475.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Аникин Василий Викторович – профессор кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р биол. наук. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Аниськова Татьяна Владимировна – доцент кафедры химической технологии нефти и газа Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: aniskovatv@mail.ru

Арсенов Яков Эрдниевич – магистр Калмыцкого государственного университета имени Б. Б. Городовикова (Элиста). E-mail: bos_sg@mail.ru

Бакташева Надежда Мацаковна – профессор кафедры ботаники, зоологии и экологии Калмыцкого государственного университета имени Б. Б. Городовикова (Элиста), д-р биол. наук. E-mail: bos_sg@mail.ru

Болдырев Владимир Александрович – заведующий кафедрой ботаники и экологии биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Босхамджиева Светлана Григорьевна – доцент кафедры ботаники, зоологии и экологии Калмыцкого государственного университета имени Б. Б. Городовикова (Элиста), канд. биол. наук. E-mail: bos_sg@mail.ru

Бугреева Людмила Владимировна – студент биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: egorenkova_i@ibppm.ru

Василькова Наталья Олеговна – ассистент кафедры органической и биорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Варыгина Ольга Владимировна – инженер кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

Вениг Сергей Борисович – заведующий кафедрой материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р физ.-мат. наук. E-mail: sergey.venig@mail.ru

Волкова Елена Владимировна – аспирант Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. E-mail: elena.volkova.910@gmail.com

Волкова Елена Михайловна – доцент кафедры биологии Тульского государственного университета, канд. биол. наук. E-mail: convallaria@mail.ru

Горелова Светлана Владимировна – проректор по учебно-организационной работе Института повышения квалификации и профессиональной переподготовки работников образования Тульской области, канд. биол. наук. E-mail: salix35@gmail.com

Гринёв Вячеслав Сергеевич – доцент кафедры органической и биорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. хим. наук. E-mail: grinev@ibppm.ru

Гусакова Наталья Николаевна – заведующий кафедрой химии Саратовского государственного аграрного университета имени Н.И. Вавилова, профессор, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Данилина Татьяна Григорьевна – магистр физического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: tanushechka900@mail.ru

Дымолазова Диана Константиновна – магистр Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: dymdiana@yandex.ru

Егоренкова Ирина Владимировна – старший научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. биол. наук. E-mail: egorenkova_i@ibppm.ru

Желобницкая Елена Александровна – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Игнатов Владимир Владимирович – заведующий лабораторией биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), профессор, д-р биол. наук. E-mail: ignatov_v@ibppm.ru

Ивонин Максим Андреевич – аспирант Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: ivonin.m@list.ru

Кабанов Сергей Владимирович – доцент кафедры лесного хозяйства и лесомелиорации Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, канд. сел.-хоз. наук. E-mail: zdorovoles@yandex.ru

Касаткин Михаил Юрьевич – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета



тета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: kasatkinmy@info.sgu.ru

Колесова Алла Юрьевна – заведующий отделом генетики и репродуктивной биологии УНЦ «Ботанический сад» Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: kolesovaau@ya.ru

Коннова Светлана Анатольевна – заведующий кафедрой биохимии и биофизики биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, ведущий научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), д-р биол. наук. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Кривенько Адель Павловна – профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: krivenko@info.sgu.ru

Кузьмина Раиса Ивановна – заведующий кафедрой химической технологии нефти и газа Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Лобанова Людмила Петровна – доцент кафедры генетики биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: lobanova-lp@yandex.ru

Минжал Мезхер Шебль – аспирант биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: msh2014bio@gmail.com

Мохамед Хассан Авад – аспирант биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Мосолова Екатерина Юрьевна – доцент кафедры морфологии и экологии животных биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: ekmosolova@mail.ru

Наумова Галина Николаевна – магистр Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: naumova.galinka.93@mail.ru

Отраднава Милена Искендеровна – доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., канд. биол. наук. E-mail: smrg13@yandex.ru

Панкратов Алексей Николаевич – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

дарственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Парфирова Ирина Владимировна – студент биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: emi-world@yandex.ru

Петерсон Александра Михайловна – доцент кафедры микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Пилипко Елена Николаевна – доцент кафедры лесного хозяйства факультета агрономии и лесного хозяйства Вологодской государственной молочнохозяйственной академии имени Н. В. Верещагина, канд. биол. наук. E-mail: karlovna@ukr.net

Рига Елена Юрьевна – студент биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Рогачёва Светлана Михайловна – заведующий кафедрой «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., профессор, д-р биол. наук. E-mail: smrg13@yandex.ru

Самсонов Евгений Вячеславович – доцент кафедры лесного хозяйства и лесомелиорации Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова, канд. сел.-хоз. наук. E-mail: sibir78@list.ru

Самсонова Алиса Михайловна – соискатель кафедры лесного хозяйства и лесомелиорации Саратовского государственного аграрного университета имени Н. И. Вавилова. E-mail: zdoorovoles@yandex.ru

Селифонова Екатерина Игоревна – старший научный сотрудник лаборатории наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. хим. наук. E-mail: self-ei@yandex.ru

Серебрякова Светлана Юрьевна – студент биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: ekmosolova@mail.ru

Сержантов Виктор Геннадиевич – доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством факультета нано- и биомедицинских технологий Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. физ.-мат. наук. E-mail: serzhantov55@mail.ru

Смирнова Татьяна Дмитриевна – профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: smirnovatd@mail.ru



Сорокин Виталий Викторович – профессор кафедры органической и биорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: sorokinvv@info.sgu.ru

Степанов Сергей Александрович – заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, профессор, д-р биол. наук. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Страпко Андрей Михайлович – магистр биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: wow.faint@ya.ru

Стрелкова Кристина Викторовна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: varigini@mail.ru

Суска-Малавска Малгошата – директор Института ботаники Варшавского университета. E-mail: malma@biol.uw.edu.pl

Табачишин Василий Григорьевич – старший научный сотрудник Саратовского филиала Института проблем экологии и эволюции имени А. Н. Северцова РАН, заведующий Зоологическим музеем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, канд. биол. наук. E-mail: tabachishinvg@sevin.ru

Ткаченко Галина Сергеевна – магистр биологического факультета Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Трегубова Кристина Владимировна – научный сотрудник лаборатории биохимии Института биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов), канд. биол. наук. E-mail: kristina.t@list.ru

Учаева Инна Михайловна – доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А., канд. хим. наук. E-mail: uchaevainna@mail.ru

Федотов Андрей Игоревич – магистр Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: aniskovatv@mail.ru

Филимонова Виктория Николаевна – студент Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Хуршудян Грачья Николаевич – магистр Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. E-mail: hradja@mail.ru

Чекова Дарья Алексеевна – студент Тульского государственного университета. E-mail: convallaria@mail.ru

Чернова Римма Кузьминична – начальник отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Шиповская Анна Борисовна – заведующий базовой кафедрой полимеров Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского, д-р хим. наук. E-mail: shipovskayaab@yandex.ru



INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anikin Vasilii Viktorovich – Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Doctor of Biological Science. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Anis'kova Tatiana Vladimirovna – Associate Professor, Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Ph. D. E-mail: aniskovatv@mail.ru

Arsenov Yakov Erdnievich – Student, Kalmyk State University (Elista). E-mail: bos_sg@mail.ru

Baktasheva Nadezda Matcakovna – Professor, Chair of Botany, Zoology and Ecology, Kalmyk State University (Elista), Doctor of Biological Science. E-mail: bos_sg@mail.ru

Boldyrev Vladimir Alexandrovich – Head of Chair of Botany and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: boldyrevva@info.sgu.ru

Boskhamdzhieva Svetlana Grigorievna – Associate Professor, Chair of Botany, Zoology and Ecology, Kalmyk State University (Elista), Ph. D. E-mail: bos_sg@mail.ru

Bugreeva Lyudmila Vladimirovna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: egorenkova_i@ibppm.ru

Chekova Daria Alekseevna – Student, Tula State University. E-mail: convallaria@mail.ru

Chernova Rimma Kuzminichna – Head of Division of Nanoanalytics, Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Danilina Tatiana Grigorievna – Student, Physical Department, Saratov State University. E-mail: tanushechka900@mail.ru

Dymolazova Diana Konstantinovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: dymdiana@yandex.ru

Egorenkova Irina Vladimirovna – Senior Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: egorenkova_i@ibppm.ru

Fedotov Andrey Igorevich – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: aniskovatv@mail.ru

Filimonova Viktoria Nikolaevna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Gorelova Svetlana Vladimirovna – Vice-Rector, Institute of Training and Retraining of the Tula Region Educators, Ph. D. E-mail: salix35@gmail.com

Grinev Vyacheslav Sergeevich – Associate Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: grinev@ibppm.ru

Gusakova Natalya Nikolaevna – Head of Chair of Chemistry, Saratov State Agrarian University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: chernov-ia@yandex.ru

Ignatov Vladimir Vladimirovich – Head of Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov). Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: ignatov_v@ibppm.ru

Ivonin Maksim Andreevich – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: ivonin.m@list.ru

Kabanov Sergey Vladimirovich – Associate Professor, Saratov State Agrarian University, Ph. D. E-mail: zdoorvoles@yandex.ru

Kasatkin Michail Yurievich – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: kasatkinmy@info.sgu.ru

Khurshudian Grachya Nikolaevich – Student, Saratov State Technical University. E-mail: hradja@mail.ru

Kolesova Alla Yurievna – Head of Division of Genetics and Reproductive Biology, «Botanic Garden», Saratov State University, Ph. D. E-mail: kolesovaau@ya.ru

Konnova Svetlana Anatolievna – Head of Chair of Biochemistry and Biophysics, Biological Department, Saratov State University, Leading Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: konnovasa@yandex.ru

Kriven'ko Adel Pavlovna – Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Science. E-mail: krivenko@info.sgu.ru

Kuzmina Raisa Ivanovna – Head of Chair of Petrochemicals and Technological Safety, Institute of Chemistry, Saratov State University, Professor, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Lobanova Lyudmila Petrovna – Associate Professor, Chair of Genetics, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: lobanova-lp@yandex.ru

Minjal Mezher Shebl – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: msh2014bio@gmail.com

Mohamed Xassan Avad – Graduate Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru



Mosolova Ekaterina Yurievna – Associate Professor, Chair of Animals Morphology and Ecology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: ekmosolova@mail.ru

Naumova Galina Nikolaevna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: naumova.galinka.93@mail.ru

Otradnova Milena Iskenderovna – Associate Professor, Chair of Nature and Technosphere Safety, Saratov State Technical University, Ph. D. E-mail: smro13@yandex.ru

Pankratov Alexey Nickolaevich – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: pankratovan@info.sgu.ru

Parfirova Irina Vladimirovna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: emi-world@yandex.ru

Peterson Aleksandra Michailovna – Associate Professor, Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Ph. D. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Pilipko Elena Nikolaevna – Associate Professor, Vologda State Dairy Farming Academy, Ph. D. E-mail: karlovna@ukr.net

Riga Elena Yurievna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: anikinvasiliiv@mail.ru

Rogachaeva Svetlana Michailovna – Head of Chair of Nature and Technosphere Safety, Saratov State Technical University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: smro13@yandex.ru

Samsonov Evgeny Vyacheslavovich – Associate Professor, Saratov State Agrarian University, Ph. D. E-mail: sibir78@list.ru

Samsonova Alisa Michailovna – Applicant, Saratov State Agrarian University. E-mail: zdorovoles@yandex.ru

Selifonova Ekaterina Igorevna – Senior Researcher, Division of Nanoanalytics, Institute of Nanostructurers and Biosystems, Saratov State University, Ph. D. E-mail: self-ei@yandex.ru

Serebryakova Svetlana Yurievna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: ekmosolova@mail.ru

Sergeantov Viktor Gennadievich – Associate Professor, Chair of Materials Science, Technology and Quality Management, Department of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University, Ph. D. E-mail: serzhantov55@mail.ru

Shipovskaya Anna Borisovna – Head of Chair of Polymers, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: shipovskayaab@yandex.ru

Smirnova Tatiana Dmitrievna – Professor, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: smirnovatd@mail.ru

Sorokin Vitaly Viktorovich – Professor, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University, Doctor of Chemical Sciences. E-mail: sorokinvv@info.sgu.ru

Stepanov Sergey Aleksandrovich – Head of Chair of Microbiology and Plant Physiology, Biological Department, Saratov State University, Professor, Doctor of Biological Science. E-mail: hanin-hariton@yandex.ru

Strapko Andrey Michailovich – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: wow.faint@ya.ru

Strelkova Kristina Viktorovna – Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

Suska-Malawska Malgoshata – Director of Institute of Botany, Warsaw University, Ph. D. E-mail: malma@biol.uw.edu.pl

Tabachishin Vasilii Grigorievich – Senior Researcher, Saratov Branch of RAS Institute of Ecology and Evolution Problems (Saratov), Head of Zoological Museum, Saratov State University, Ph. D. E-mail: hrustovav@forpost.ru

Tkachenko Galina Sergeevna – Student, Biological Department, Saratov State University. E-mail: alexandra.peterson@yandex.ru

Tregubova Kristina Vladimirovna – Researcher, Laboratory of Biochemistry, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms (Saratov), Ph. D. E-mail: kristina.t@list.ru

Uchaeva Inna Michailovna – Associate Professor, Chair of Nature and Technosphere Safety, Saratov State Technical University, Ph. D. E-mail: uchaevainna@mail.ru

Varygina Olga Vladimirovna – Engineer, Chair of Analytical Chemistry and Chemical Ecology, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: varigini@mail.ru

Vasilkova Natalia Olegovna – Assistant, Chair of Organic and Bioorganic Chemistry, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: vasilkovano@mail.ru

Venig Sergey Borisovich – Head of Chair of Materials Science, Technology and Quality Management, Department of Nano- and Biomedical Technologies, Saratov State University, Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences. E-mail: sergey.venig@mail.ru

Volkova Elena Michailovna – Associate Professor, Tula State University, Ph. D. E-mail: convallaria@mail.ru

Volkova Elena Vladimirovna – Graduate Student, Saratov State Technical University. E-mail: elena.volkova.910@gmail.com

Zhelobitskaya Elena Aleksandrovna – Graduate Student, Institute of Chemistry, Saratov State University. E-mail: smirnovatd@mail.ru



Подписка на I полугодие 2017 года

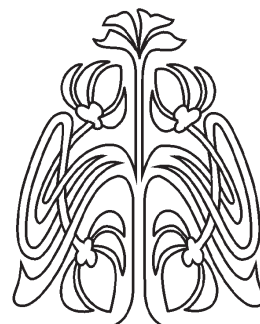
Индекс издания в объединенном каталоге
«Пресса России» 36013, раздел 30
«Научно-технические издания.
Известия РАН. Известия вузов».

Журнал выходит 4 раза в год.

Цена свободная.

Оформить подписку онлайн можно
в интернет-каталоге «Пресса по подписке» (www.akc.ru).

По всем вопросам обращаться в редакцию журнала:
410012, Саратов, Астраханская, 83;
тел. (845-2) 51-45-49, 52-26-89; факс (845-2) 27-85-29;
e-mail: izvestiya@sgu.ru



ПОДПИСКА

