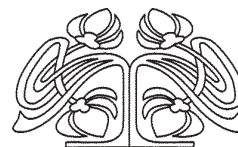




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

# ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО  
УНИВЕРСИТЕТА  
Новая серия



Научный журнал  
2018 Том 18

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 1

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

## СОДЕРЖАНИЕ

### Научный отдел

#### Химия

**Ивонин М. А., Аль Фахдави А. Х. А., Сорокин В. В., Кривенько А. П.**

Синтез и пути образования гидроксифенилзамещенных бенз[4,5]имидазоло-1,2,3,4,5,6-гексагидро[1,2-а]хиназолинов

4

**Василькова Н. О., Аниськов А. А., Кривенько А. П.**

Качественная и количественная оценка внутримолекулярной водородной связи в ряду орто-R-фенилзамещенных тетраэзолексагидрохиназолинов

9

**Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И.**

Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полианилином твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров

13

**Никитина Н. В., Никитина Н. В., Казаринов И. А., Фартукова Е. В.**

Сорбенты на основе природных бентонитов, модифицированных полигидроксокатаионами циркония(IV), алюминия и железа(III) методом «соосаждения»

20

**Папкина В. Ю., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б.,**

**Гребенюк Л. В., Степанов М. В.** Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом

25

**Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л.** Полимерные сорбенты для сбора

нефтепродуктов с поверхности водоёмов: обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 1)

36

#### Биология

**Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Самсонова Е. А.,**

**Баталин С. Д., Лунёва М. А.** Влияние N,O,S-содержащих гетероциклических соединений на рост корневой системы проростков *Triticum aestivum* L.

45

**Голубев С. Н., Дубровская Е. В., Турковская О. В.**

Коллекция ризосферных микроорганизмов ИБФРМ РАН: ревизия штаммов бактерий рода *Azospirillum* на основе анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК

52

**Зубкова Н. В.** Особенности цветения некоторых видов и форм

рода *Clematis* L. коллекции Никитского ботанического сада

60

**Петухов А. С., Христин Н. А., Петухова Г. А., Кудрявцев А. А.**

Транслокация меди, цинка, железа и марганца в ткани овса посевного (*Avena sativa* L., 1753)

65

**Стюхина Е. С., Курочкин М. А., Федосов И. В., Постнов Д. Э.**

Лазер-индуцированные сосудодвигательные реакции на хориоаллантоисной мембране

71

**Сажнев А. С., Аникин В. В.** Использование ловушки малеза при изучении

фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) на территории национального парка «Хвалынский» Саратовской области

79

**Ткачева М. А., Карян С. Д., Инюшкина Е. М., Инюшкин А. Н.**

Особенности модуляции регулярной и нерегулярной спайковой активности нейронов супрахиазматического ядра аргинин-вазопрессинном

86

**Швиденко И. Г., Вениг С. Б., Чернова Р. К., Селифонова Е. И.,**

**Шаповал О. Г., Наумова Г. Н., Сержантов В. Г., Селифонов А. А.,**

**Сплюхин В. П.** Изучение сорбции метиленового синего глауконитом

91

**Селезнева Е. С., Белоусова З. П.** Способность *Drosophila melanogaster*

из природных популяций адаптироваться к антропогенным генотоксикантам

98

**Шашуловский В. А., Шляхтин Г. В., Ермолин В. П., Малинина Ю. А.**

Ретроспективный анализ и современное состояние фауны круглоротых и костных рыб Саратовской области

103

#### Экология

**Шилова И. В., Кашин А. С., Ермолаева Н. Н., Богослов А. В.**

Эколого-фитоценологическая характеристика сообществ с *Delphinium pubiflorum*

115

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 (группы научных специальностей: 02.00.00 – химические науки; 03.01.00 – физико-химическая биология; 03.02.00 – общая биология; 03.03.00 – физиология)

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

#### Директор издательства

Бучко Ирина Юрьевна

#### Редактор

Каргин Игорь Анатольевич

#### Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

#### Редактор-стилист

Кочкаева Инна Анатольевна

#### Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

#### Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

#### Корректор

Кочкаева Инна Анатольевна

#### Адрес учредителя, издателя и редакции:

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89

E-mail: izvestiya@sgu.ru

Подписано в печать 27.02.2018.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 14,65 (15,25).

Тираж 500 экз. Заказ 21-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

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

© Саратовский университет, 2018



## 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](mailto:ichbe-sgu@yandex.ru); 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, биологический факультет, ответственному секретарю журнала «Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология». Website: <http://ichbe.sgu.ru>

## CONTENTS

### Scientific Part

#### Chemistry

**Ivonin M. A., Al Fahdawi A. H. A., Sorokin V. V., Kriven'ko A. P.** Synthesis and Ways of Formation of Hydroxyphenyl Substituted Benz[4,5]imidazole-1,2,3,4,5,6-hexahydro[1,2-a]quinazolines 4

**Vasil'kova N. O., Anis'kov A. A., Kriven'ko A. P.** Qualitative and Quantitative Estimation of Intramolecular Hydrogenic Communication in a Row of Orto-R-phenyl-substituted Tetrazolohexahydroquinazolines 9

**Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I.** Electroanalytical Properties of Non-modified and Polyaniline Modified Solid Contact Cefazolin Selective Sensors 13

**Nikitina Nad. V., Nikitina Nat. V., Kazarinov I. A., Fartukova E. V.** Sorbents Based on Natural Bentonites, Modified by Polyhydroxocations Zirconium(IV), Aluminum and Iron(III) by the «Cocprecipitation» Method 20

**Papkina V. Yu., Malinkina O. N., Shipovskaya A. B., Grebenyuk L. V., Stepanov M. V.** Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol 25

**Bayburdov T. A., Shmakov S. L.** Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 1) 36

#### Biology

**Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Samsonova E. A., Batalin S. D., Lunejva M. A.** Effect of N,O,S-containing Heterocyclic Compounds on Growth of Root System of *Triticum aestivum* L. 45

**Golubev S. N., Dubrovskaya E. V., Turkovskaya O. V.** Rhizosphere Microorganisms' Collection of IBPPM RAS: Revision of *Azospirillum* Strains Based on 16S rRNA Gene Sequence Analysis 52

**Zubkova N. V.** Special Features of Flowering in Some *Clematis* L. Species and Forms from Nikita Botanical Gardens Collection 60

**Petukhov A. S., Khritokhin N. A., Petukhova G. A., Kudryavtsev A. A.** Translocation of Copper, Zinc, Iron and Manganese in the Cultivated Oat (*Avena sativa*, L., 1753) 65

**Stiukhina E. S., Kurochkin M. A., Fedosov I. V., Postnov D. E.** Laser-induced Vasomotor Responses on Chorioallantoic Membrane 71

**Sazhnev A. S., Anikin V. V.** The Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) in the Territory of National Park «Khvalynsky» Saratov Province 79

**Tkacheva M. A., Karyan S. D., Inyushkina E. M., Inyushkin A. N.** Peculiarities of Modulation by Arginine-vasopressin the Regular and Non-Regular Spike Activity of the Suprahasmtic Nucleus Neurons 86

**Shvidenko I. G., Venig S. B., Chernova R. K., Selifonova E. I., Shapoval O. G., Naumova G. N., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Splyukhin V. P.** Studying of Sorption Methylene Blue Onto Glauconite 91

**Selezneva E. S., Belousova Z. P.** Ability of *Drosophila melanogaster* from Natural Populations to Adapt to Anthropogenic Genotoxicants 98

**Shashulovskiy V. A., Shlyakhtin G. V., Ermolin V. P., Malinina Yu. A.** Retrospective Analysis and the Current State of the Fauna of the Cyclostomes and Bone Fishes of the Saratov Region 103

#### Ecology

**Shilova I. V., Kashin A. S., Ermolaeva N. N., Bogoslov A. V.** Ecological and Phytocenological Characteristics of Associations of *Delphinium pubiflorum* 115



**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)

**Члены редакционной коллегии:**

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

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

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

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

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

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

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

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

Курьянова Евгения Владимировна, доктор биологических наук, профессор (Астрахань, Россия)

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

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

Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, член-корреспондент РАН (Тольятти, Россия)

Семячкина-Глушковская Оксана Валерьевна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

Цатурян Людмила Дмитриевна, доктор медицинских наук, профессор (Ставрополь, Россия)

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

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)

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

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

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

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

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

**Members of the Editorial Board:**

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)

Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)

Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)

Irina Ju. Goryacheva (Saratov, Russia)

Vladimir M. Zacharov (Moscow, Russia)

Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)

Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Elena I. Kulish (Ufa, Russia)

Evgenia V. Kur'janova (Astrakhan, Russia)

Georgiy V. Maksimov (Moscow, Russia)

Viktor V. Revin (Saransk, Russia)

Gennady S. Rozenberg (Toliaty, Russia)

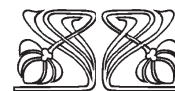
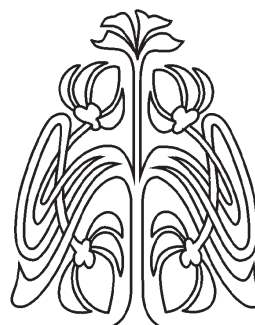
Oksana V. Semyachkina-Glushkovskaya (Saratov, Russia)

Ljudmila D. Tsaturyan (Stavropol', Russia)

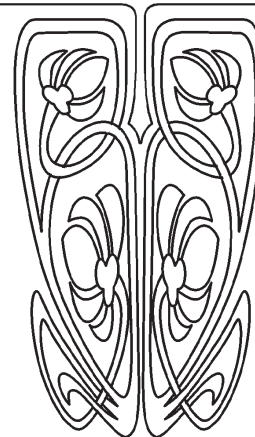
Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)

Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)

Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ  
КОЛЛЕГИЯ**





## ХИМИЯ

УДК 547.856.1

### СИНТЕЗ И ПУТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРОКСИФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗ[4,5]ИМИДАЗОЛО-1,2,3,4,5, 6-ГЕКСАГИДРО[1,2-а]ХИНАЗОЛИНОВ

М. А. Ивонин, А. Х. А. Аль Фахдави, В. В. Сорокин, А. П. Кривенько

Ивонин Максим Андреевич, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ivonin.m@list.ru

Сорокин Виталий Викторович, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, sorokinvv@info.sgu.ru

Кривенько Аделъ Павловна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, krivenko@info.sgu.ru

Аль Фахдави Абдулхамид Хуссейн Абдуллах, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Hameedalmudaris@yahoo.com

Трёхкомпонентная конденсация 2-аминобензимидазола, циклогексанона и гидроксированных бензальдегидов протекает региоселективно с образованием новых потенциально биологически активных орто-фенилзамещенных гексагидробенз[4,5]имидазоло[1,2-а]хиназолинов, имеющих угловое сочленение колец и различное число и положение гидроксильных групп в фенильном заместителе. Особенностью орто-гидроксифенилзамещенного продукта является наличие внутримолекулярной водородной связи между пространственно сближенными NH и OH группами. Установлена вероятная стадийность процесса посредством встречного синтеза из альдимида и циклогексанона. Состав и строение продуктов подтверждены данными элементного анализа и ЯМР  $^1\text{H}$  спектров.

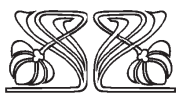
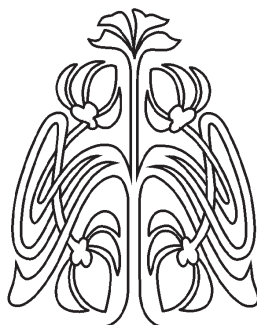
**Ключевые слова:** бензимидазолохиназолины, позиционные изомеры, ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопия.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-4-8

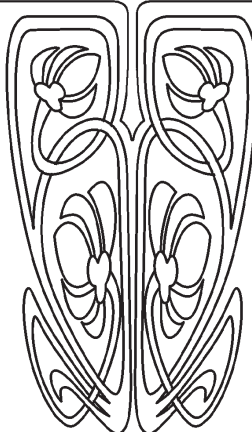
Многочисленные лекарственные препараты, применяемые в медицине, содержат бензимидазольный, хиназолиновый и пиримидиновый фрагменты, входящие в состав барбитуратов 1,3,5-тригидрокси-пиримидина, обладающих снотворным, противосудорожным, наркотическим действием, витаминов группы В, коферментов и антибиотиков [1–4].

Синтез бензимидазолохиназолинов представлен в литературе [3, 5–8], но практически отсутствуют данные по построению систем, содержащих фенольные фрагменты, введение которых целесообразно для придания соединениям полезных свойств (дезинфицирующего, противогрибкового, для лечения заболеваний кожи, консервации лекарственных препаратов). Остаются открытыми вопросы путей синтеза данных соединений и изучения их фармакологической активности.

© Ивонин М. А., Аль Фахдави А. Х. А.,  
Сорокин В. В., Кривенько А. П., 2018



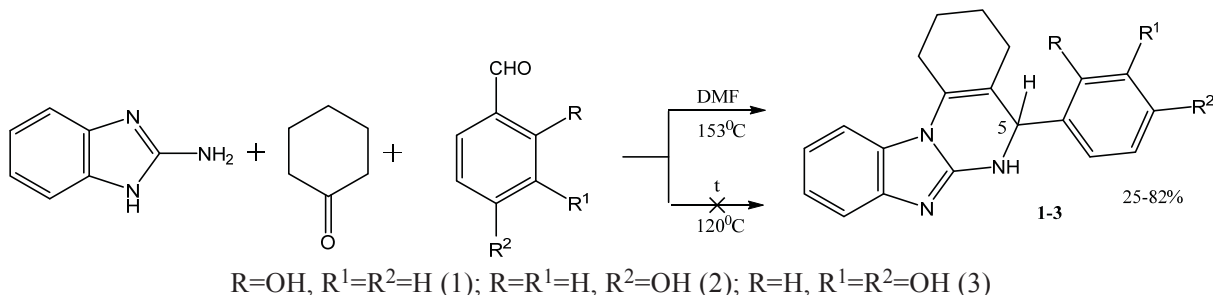
НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





С целью получения новых представителей ряда бензимидазолохиназолинов с различным числом и положением гидроксильных групп в альдегидной компоненте нами проведена трёхком-

понентная конденсация 2-аминобензимидазола, циклогексанола и гидроксильрованных бензальдегидов – 3,4-дигидроксibenзальдегида, 2-гидроксibenзальдегида, 4-гидроксibenзальдегида.

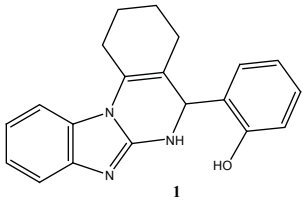
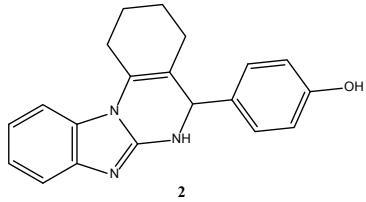
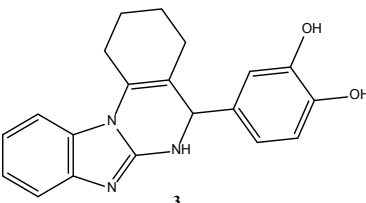


При кипячении эквимольных соотношений реагентов в течение 3 часов в N,N-диметилформамиде получены ранее неизвестные гидроксифенилбенз[4,5]имидазоло-1,2,3,4,5,6-гексагидро[1,2-а]хиназолины **1–3**, выходы которых колеблются от 25 до 82%; харак-

теристики последних представлены в табл. 1. В отсутствие растворителя, даже при продолжительном нагреве (24 ч) при 120 °С, реакция не протекает и происходит осмоление реакционной смеси, вероятно, из-за высокой концентрации реагентов.

Таблица 1

Характеристики бензимидазологексагидрохиназолинов 1–3

Продукт реакции	T <sub>пл.</sub> , °С	Найдено Вычислено, %			Выход, %
		С	Н	Н	
	191–193	<u>74,25</u> 75,69	<u>5,98</u> 6,03	<u>13,53</u> 13,24	82
	190–192	<u>75,35</u> 75,24	<u>5,66</u> 5,61	<u>13,84</u> 13,86	25
	193–195	<u>72,32</u> 72,07	<u>5,88</u> 5,71	<u>12,86</u> 12,61	55

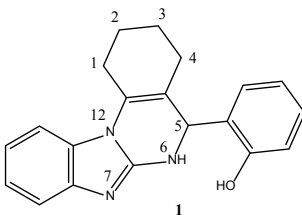
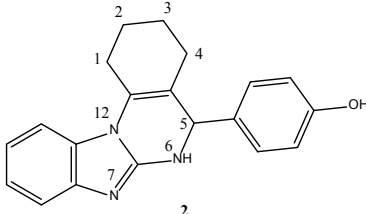
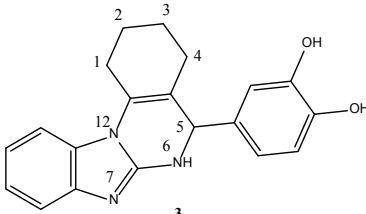
Состав и строение гидроксифенилзамещенных бенз[4,5]имидазоло-1,2,3,4,5,6-гексагидро[1,2-а]хиназолинов **1–3** подтверждены данными элементного анализа, ЯМР <sup>1</sup>Н спектров. В ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах имеются синглеты метиновых протонов Н<sup>5</sup> (6.22–6.59 м.д.), NH протонов

(9.02–11.91 м.д), мультиплеты протонов алицикла (1.08–2.54 м.д.), бензольных колец (6.54–7.28 м.д.) и (7.10–8.18 м.д.), гидроксильных групп (8.16–10.29 м.д) (табл. 2). Положение двойной связи C<sub>4a</sub>-C<sub>12a</sub> подтверждается наличием синглета протона Н<sup>5</sup>.



Таблица 2

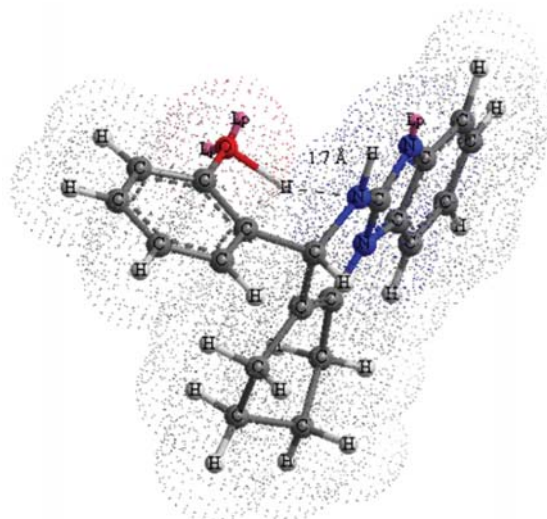
ЯМР  $^1\text{H}$  спектры бензимидазологексагидрохиназолинов 1–3 (δ, м.д.)

№ соединения	NH (1H, c)	OH (1H, c)	H <sup>5</sup> (1H, c)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH (4H, м)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (имидаз., 4H, м)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> (8H, м)
	11,91	10,29	6,24	7,40–7,69	7,12–6,87	2,54–1,89
	10,00	9,14	6,59	8,18–7,75	7,59–7,28	2,31–1,08
	9,02	9,18 8,16	6,22	7,48–7,10	6,92–6,54	2,23–1,10

Особенностью спектра соединения **1** является сдвиг сигнала протона NH в слабое поле (11,91 м.д.) по сравнению с продуктами **2,3** (9,02 и 10,00 м.д.), что можно объяснить наличием внутримолекулярной водородной связи между пространственно сближенными NH и OH группами. Вероятно, внутримолекулярная водородная связь обуславливает и наиболее высокий выход орто-гидроксифенилбензимидазологексагидрохиназолина **1** (82%), поскольку способствует понижению растворимости этого продукта и выведению его из сферы реакции.

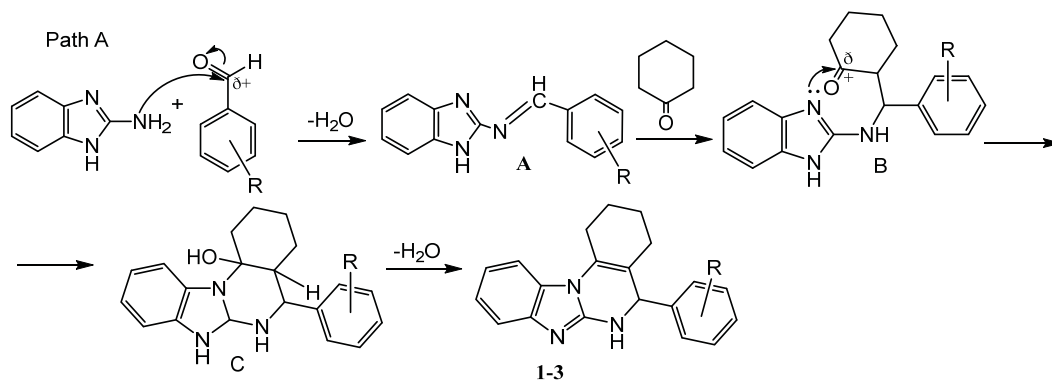
Подтверждением наличия ВВС (HN...HO) являются данные, полученные с помощью метода молекулярной механики (ММ2) для потенциальной энергии молекул **1–3**. Минимальной энергией обладает орто-гидроксифенилбензимидазологексагидрохиназолин **1** (7,19 Ккал/моль), максимальной пара-гидроксифенилзамещенный аналог **2** (12,82 Ккал/моль). При оптимизации энергии молекулы **1** (ММ2 Minimize) наблюдается сближение атомов водорода гидроксильной группы и атома азота пиримидинового кольца (HN...HO) с межъядерным расстоянием 1,70 Å, что достаточно для образования водородной связи (рисунок).

Формирование бензимидазологексагидрохиназолинов **1–3** в соответствии с литературными



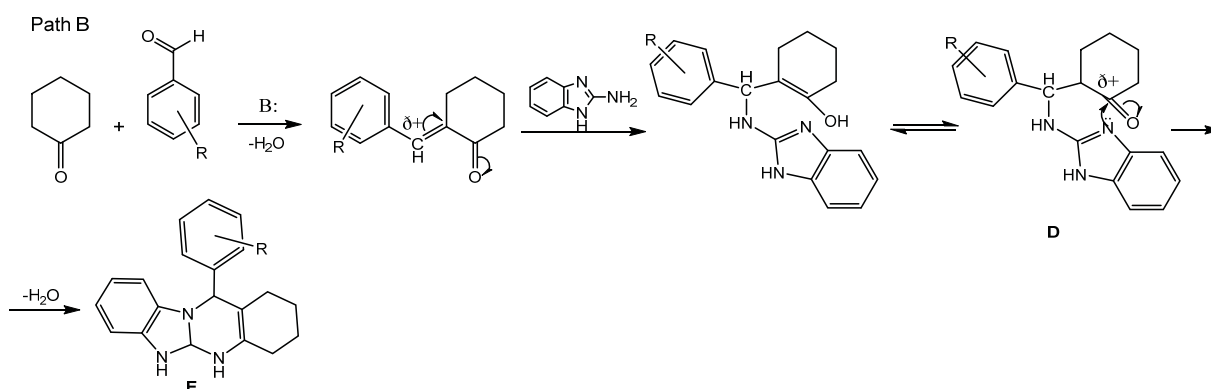
Оптимизированная геометрия орто-гидроксифенилбензимидазологексагидрохиназолина **1** (метод молекулярной механики ММ2)

ми данными для близких по строению тетраологексагидрохиназолинов [9] можно представить через первоначальное образование альдимида **A**, его последующую конденсацию с циклогексаном, азоциклизацию возникающего аминокетона **B** и дегидратацию (транс-элиминирование) интермедиата **C** (путь А):



Другой путь (путь В) реализуется лишь при последовательных двухкомпонентных реакциях и приводит к образованию линейно построенных бензимидазолохиназолинов [8] через первоначальную кротоновую конденсацию альдегида и циклогексанона, катализируемую основани-

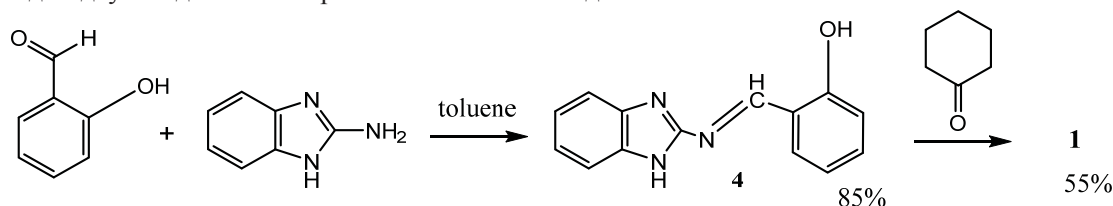
ем (исходным аминокетолом), с образованием  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона, его последующее взаимодействие с 2-аминобензимидазолом как 1,4-сопряженное присоединение и азиоциклизацию возникающего аминокетона **D** в линейный бензимидазолохиназолин **E**:



Возможность промежуточного образования продукта конденсации циклогексанона с аминокетолом мы исключаем из-за меньшей карбонильной активности циклогексанона по сравнению с альдегидом.

С целью установления стадийности нами проведён двухстадийный встречный синтез на

примере соединения **1** посредством взаимодействия предварительно синтезированного альдимины **4** (на основе салицилового альдегида и 2-аминобензимидазола) и циклогексанона. При этом был получен ожидаемый бензимидазологексагидрохиназолин **1** с выходом 55%:



Константы продукта полностью совпадают с таковыми для соединения **1**, полученного при трёхкомпонентной конденсации, что свидетельствует в пользу пути А. Полученные бензимидазологексагидрохиназолины **1–3** также имеют угловое сочленение колец, как и их аналоги, синтезированные нами ранее [10].

Таким образом, трёхкомпонентная конденсация 2-аминобензимидазола, циклогексанона и гидроксифенилзамещенных бензальдегидов явля-

ется удобным способом синтеза имидазоло-1,2,3,4,5,6-гексагидро[1,2-а]хиназолинов, различающихся числом и положением гидроксильных групп в бензольном кольце.

#### Список литературы

1. Biggs-Houck J. E., Younai A., Shaw J. T. Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2010. № 14. P. 371–382.



- Arikkatt S. D., Mathew B. V., Joseph J., Chandran M., Bhat A. R., Krishnakumar K. Pyrimidine derivatives and its biological potential – a review // Intern. J. Org. Bioorg. Chem. 2014. № 4. P. 1–5.
- 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.
- Grover G., Kini S. G. Synthesis and evaluation of new quinazolone derivatives of nalidixic acid as potential antibacterial and antifungal agents // Eur. J. of Med. Chem. 2006. Vol. 41, № 4. P. 256–262.
- Ravinder G.-P., Shuklachary K., Rajashaker B., Sudhakar B.-K. A simple, convenient one-pot synthesis of [1,2,4]triazolo/benzimidazoloquinazolinone derivatives by using molecular iodine // Tetrahedron Lett. 2013. № 54. P. 2480–2483.
- Maleki A., Ghamari N. Three-component one-pot procedure for the synthesis benzimidazoloquinazolinone derivatives in the presence of chitosan-supported metal nanocomposite as a green and reusable catalyst // Conference : ECSOC-17. 2013. P. 1–9. DOI: 10.3390/ecsoc-17-a034.
- Petrova O. N., Zamigajlo L. L., Shishkina S. V., Shishkin O. V., Lipson V. V. Multicomponent reaction of 2-aminobenzimidazole, arylglyoxals, and 1,3-cyclohexanedione // Chem. Heterocycl. Compd. 2015. Vol. 51, № 4. P. 310–319.
- Wendelin W., Gößnitzer E., El Ella D. Synthesis and Structure Elucidation of Pyrimidobenzimidazoles and Fused Derivatives Dodecahydrobenzimidazo-[2,1-b]quinazolines and Decahydrobenzimidazo-[2,1-b]benzo[h]quinazolines // Monatshefte für Chemie. 2000. Bd. 131, № 4. S. 353–374.
- Василькова Н. О., Кривенько А. П. Трёхкомпонентный синтез орто-фенилзамещенных тетразолексагидрохиназолинов. Влияние орто-эффекта на соотношение позиционных изомеров // Международное научное издание SWorld : сб. науч. тр. Одесса, 2015. Т. 25, вып. 1. С. 4–7.
- Ивонин М. А., Дымолазова Д. К., Сорокин В. В., Кривенько А. П. Синтез орто-Р-фенилбензимидазолексагидрохиназолинов с угловым сочленением колец // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 370–371.

### Synthesis and Ways of Formation of Hydroxyphenyl Substituted Benz[4,5]imidazole-1,2,3,4,5,6-hexahydro[1,2-a]quinazolines

M. A. Ivonin, A. H. A. Al Fahdawi,  
V. V. Sorokin, A. P. Kriven'ko

Maxim A. Ivonin, ORCID 0000-0003-1379-704X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ivonin.m@list.ru

Vitaliy V. Sorokin, ORCID 0000-0002-5861-3307, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, sorokinvv@info.sgu.ru

Adel' P. Kriven'ko, ORCID 0000-0003-3277-4556, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, krivenko@info.sgu.ru

Abdulhamid H. A. Al Fahdawi, ORCID 0000-0001-6114-0259, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Hameedalmdaris@yahoo.com

To synthesize new potentially biologically active benzimidazoloquinazolines, a three-component condensation of 2-aminobenzimidazole, cyclohexanone and hydroxylated benzaldehydes was studied. The reaction proceeds regioselectively when the equimolar ratios of the reagents are boiled for 3 hours in N,N-dimethylformamide and is accompanied by the formation of ortho-phenyl substituted hexahydrobenz[4,5]imidazo [1,2-a]quinazolines having an angular articulation of the rings and a different number and position of hydroxyl groups in the phenyl substituent. The peculiarity of the ortho-hydroxyphenyl-substituted product is the presence of an intramolecular hydrogen bond between the spatially approximated NH and OH groups, which is confirmed by the shift of the proton NH signal to a weak field in the <sup>1</sup>H NMR spectrum and data obtained with the molecular mechanics method (MM2). The probable stadiality of the process is established by means of oncoming synthesis, the interaction of the previously synthesized aldimine (based on salicylaldehyde and 2-aminobenzimidazole) and cyclohexanone. The composition and structure of hydroxyphenyl-substituted benz[4,5]imidazo-1,2,3,4,5,6-hexahydro[1,2-a] quinazolines was confirmed by elemental analysis and NMR <sup>1</sup>H spectra in which there are singlets of methine protons H5 (6.22–6.59 ppm), NH protons (9.02–11.91 ppm), multiplets of alicyclic protons (1.08–2.54 ppm), benzene rings (6.54–7.28 ppm) and (7.10–8.18 ppm), hydroxyl groups (8.16–10.29 ppm).

**Key words:** benzimidazoquinazolines, positional isomers, MM2 method, NMR <sup>1</sup>H spectroscopy.

#### Образец для цитирования:

Ивонин М. А., Аль Фахдави А. Х. А., Сорокин В. В., Кривенько А. П. Синтез и пути образования гидроксифенилзамещенных бенз[4,5]имидазоло-1,2,3,4,5,6-гексагидро[1,2-а]хиназолинов // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 4–8. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-4-8.

#### Cite this article as:

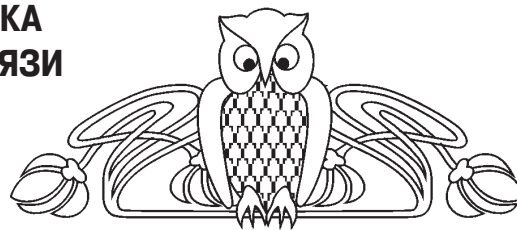
Ivonin M. A., Al Fahdawi A. H. A., Sorokin V. V., Kriven'ko A. P. Synthesis and Ways of Formation of Hydroxyphenyl Substituted Benz[4,5]imidazole-1,2,3,4,5,6-hexahydro[1,2-a]quinazolines. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 4–8 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-4-8.





УДК 547.796.1+547.791.9

## КАЧЕСТВЕННАЯ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В РЯДУ ОРТО-R-ФЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАЗОЛОГЕКСАГИДРОХИНАЗОЛИНОВ



Н. О. Василькова, А. А. Аниськов, А. П. Кривенько

Василькова Наталья Олеговна, кандидат химических наук, ассистент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, vasilkovano@mail.ru

Аниськов Александр Андреевич, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aniskovaa@mail.ru

Кривенько Адель Павловна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, krivenko@info.sgu.ru

Спектральными методами (ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ) установлено наличие внутримолекулярной водородной связи (ВВС) в ряду орто-R-фенилзамещенных тетразологексагидрохиназолинов с угловым сочленением колец, содержащих пространственно сближенные NH-группы пиримидинового фрагмента и орто- заместителя бензольного цикла. Для одного из представителей ряда – 5-(2-нитрофенил)-тетразоло[1,5-a]-4,5,6,7,8,9-гексагидрохиназолина дана качественная и количественная оценка ВВС. Проведено исследование концентрационной зависимости полос поглощения валентных колебаний связи NH в ИК-спектрах в растворе ацетонитрила и выделена полоса, ответственная за образование ВВС. С помощью квантово-химических расчетов определено сближение нитрогруппы и атома водорода NH-группы пиримидинового кольца с межмолекулярным расстоянием 2.24 Å, достаточным для образования ВВС, и ее энергия (12 кДж/моль). Приведены

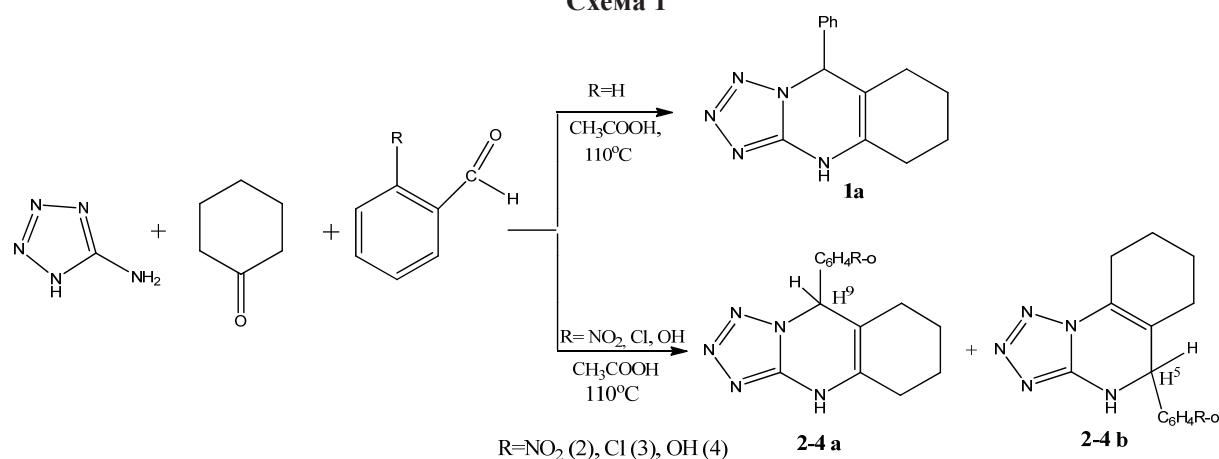
сравнительные данные для аналога – незамещенного в орто-положении бензольного кольца тетрагексагидрохиназолина. Полученные результаты позволили обосновать схему формирования позиционных изомеров орто-R-фенилтетразологексагидрохиназолинов.

**Ключевые слова:** водородная связь, о-R-фенилзамещенные тетразологексахиназолины, позиционные изомеры, кванто-химический расчет, ИК-спектры, ЯМР-спектры.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-9-12

Тетразолохиназолины являются аналогами пуриновых оснований и проявляют различные виды фармакологической активности [1–4]. Известно, что последняя определяется геометрией молекулы и, в частности, наличием низкоэнергетических взаимодействий типа водородного связывания. Ранее нами была получена серия тетразологексагидрохиназолинов [5], среди которых были найдены представители с цитотоксическим, альгицидным, антикоррозионным действием. Особенностью *one-pot* взаимодействия C-аминотетразола, циклогексанона и о-R (NO<sub>2</sub>, Cl, OH)-бензальдегидов (в отличие от незамещенного в бензольном кольце бензальдегида) явилось образование, кроме линейнопостроенных тетразологексагидрохиназолинов (**a**), их изомеров с угловым сочленением колец (**b**) (схема 1), строение и соотношение которых установлено с помощью одномерных и двумерных спектров ЯМР ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , HSQC, HMBC).

Схема 1



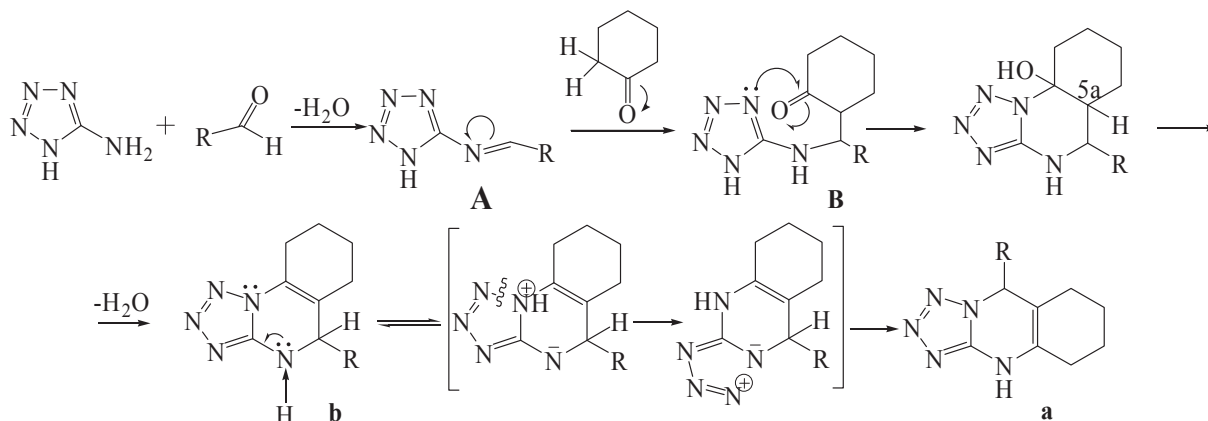


Линейный изомер 9-(2-хлорфенил)-тетразоло[5,1-*b*]-4,5,6,7,8,9-гексагидрохиназолин (**3a**) выделен в чистом виде, угловые изомеры фиксировались только спектрально.

Согласно ранее предложенной экспери-

ментально обоснованной схеме образование позиционных изомеров протекает через альдимин **A**, аминокетон **B**, азоциклизацию, дегидратацию, приводящую к угловому изомеру **b** и его перегруппировку (тетразолоазидного типа) в линейную форму **a** (схема 2).

Схема 2



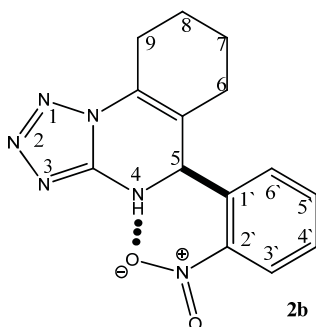
Появление изомеров с угловым сочленением колец при использовании в качестве альдегидной компоненты *o*-хлор(нитро, гидрокси)бензальдегидов, в отличие от бензальдегида, можно объяснить суммарным влиянием пространственного и электронного эффектов орто-заместителя в бензольном кольце на протонную подвижность NH-группы пиримидинового цикла, ответственную за изомеризацию изомера **b**. Нельзя исключать и влияние низкоэнергетического взаимодействия по типу водородного связывания NH...R (ВВС) с образованием квазицикла. Подтверждением является смещение в ЯМР <sup>1</sup>H спектре синглета NH-протона в слабое (10.21 м.д.) для соединения **2b**, (10.19 м.д.) для соединения **3b**, в сильное (9.10 м.д.) для соединения **4b** поле по сравнению с незамещенным в бензольном кольце тетразологексагидрохиназолином **1a** (10.03 м.д.).

На примере орто-нитрофенилзамещенного тетразологексагидрохиназолина **2b** дана качественная и количественная оценка ВВС.

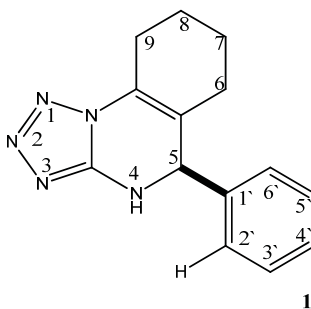
Проведено исследование концентрационной зависимости полос поглощения валентных

колебаний связи N-H в ИК-спектрах в растворе ацетонитрила. При концентрации 10<sup>-1</sup>–10<sup>-3</sup> М регистрируются две полосы при 3550 см<sup>-1</sup> (интенсивная полоса) и 3119 см<sup>-1</sup> (малоинтенсивная полоса). Последняя, исчезающая при разбавлении раствора до концентрации 10<sup>-4</sup> М, отнесена к межмолекулярной водородной связи. Подобная картина не наблюдалась для тетразологексагидрохиназолина **1a**, для которого независимо от концентрации в спектре регистрировались только валентные колебания МВС связи NH. О наличии МВС свидетельствуют данные PCA одного из представителей ряда – 9-(фурил)тетразоло[5,1-*b*]-4,5,6,7,8,9-гексагидрохиназолина.

Для определения реализации внутримолекулярных взаимодействий (притяжения, отталкивания) и оценки их энергии нами проведен расчет энергетического профиля вращения связи C<sup>5</sup>-C<sup>1'</sup> тетразологексагидрохиназолина **2b** в сравнении с аналогом **1b** (пакет программ Gaussian 9.0 в рамках теории функционала плотности (DFT) на уровне теории B3LYP 6-311++G(2d,2p)).



2b



1b



Связь  $C^5-C^{1'}$  является ключевой для решения задачи, поскольку определяет способность к образованию внутримолекулярной водородной связи. Изменение торсионного угла ( $N^4-C^5-C^{1'}-C^{2'}$ ) дает адекватную оценку существования ВВС и ее энергии.

Квантово-химические расчеты проведены с учетом энергии нулевых колебаний, в вакууме и термической коррекции электронной энергии до энергии Гиббса при 298.15 К. На рис. 1 представлен график зависимости энергии от соответствующих значений торсионных углов для соединений **2b** и **1b** (энергетический профиль вращения). Профиль вращения для соединения **2b** содержит два максимума (локальный –  $\max 1$ ; глобальный –  $\max 2$ ) и три минимума.

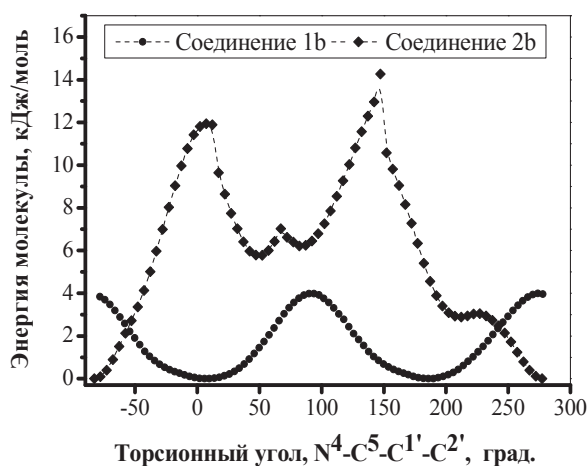


Рис. 1. Зависимость значения торсионного угла вращения и энергии для 5-(2-нитрофенил)тетразологексагидрохиназолина (**2b**) и 5-фенилтетразологексагидрохиназолина (**1b**)

Расчеты показали, что ротамеры (торсионный угол  $90^\circ$ ) со сближенными атомами водорода бензольного и циклогексанового колец находятся в состоянии локального максимума ( $\max 1$ ) с энергией 50 кДж/моль. Глобальный максимум ( $\max 2$ ) с энергией 59.7 кДж/моль характеризуется сближенностью нитрогруппы с атомом водорода циклогексанового кольца. Таким образом, данные ротамеры являются стерически напряженными.

Минимум ( $\min 3$ ) (торсионный угол  $290^\circ$ ) и последующий спад энергии соответствуют стерически минимально нагруженным ротамерам. Сближение атома кислорода нитро-группы и атомы водорода NH-группы на расстояние 2.24 Å (программа Gaussian 9.0) свидетельствует о образовании ВВС с энергией 12 кДж/моль (рис. 2).

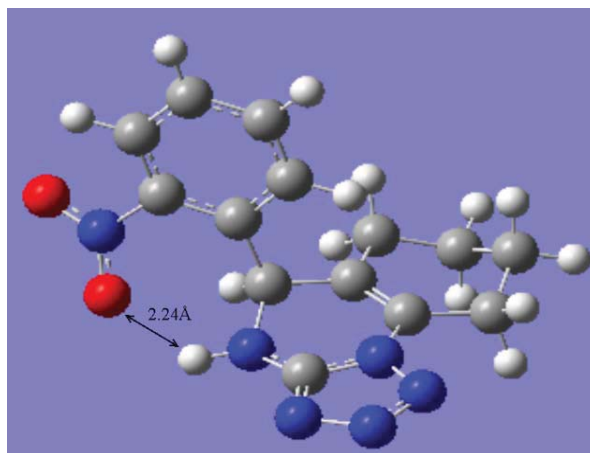


Рис. 2. Оптимизированная геометрия 5-(2-нитрофенил)-4,5,6,7,8,9-гексагидротетразоло[5,1-b]хиназолина (**2b**)

Для тетразолохиназолина **1b** профиль вращения содержит два локальных максимума за счет сближенности атомов водорода бензольного и циклогексанового колец (расстояние 3.92 Å), атома водорода NH-группы и бензольного кольца (расстояние 3.51 Å), что исключает наличие ВВС.

Полученные данные позволяют подтвердить и обосновать причину стабилизации изомеров углового строения в ряду *o*-*R*-арилзамещенных тетразологексагидрохиназолинов.

### Результаты и их обсуждение

Синтезы орто-*R*-фенилтетразологексагидрохиназолинов **1a**, **2-4 a,b** описаны в работе [5].

ЯМР  $^1H$  спектры записаны на спектрометре Varian MRS-400 (р.ч. 400 МГц) при 20–25 °С. Внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель – ДМСО- $d_6$ .

ИК-спектры записаны на фурье-спектрометре ФСМ 1201. Изучение концентрационной зависимости интенсивностей полос поглощения проводилось в растворах ацетонитрила с концентрациями  $10^{-1}$ – $10^{-4}$  моль/л в кюветах из КВг с длиной оптического пути 0.1, 0.2, 1.0 и 3.0 мм. Спектральная ширина щели  $6\text{ см}^{-1}$ , время интегрирования – 3 с.

Растворитель ацетонитрил – коммерческий препарат с чистотой 99,9%.

Растворы соединений **1 a,b** и **2 a,b** готовились весовым методом.

Квантово-химические расчеты выполнены в пакете программ Gaussian 9.0 в рамках теории функционала плотности (DFT) на уровне теории B3LYP 6-311++G(2d,2p).



## Список литературы

1. Пат. RU 2424242 C2, C07D 487/04. Азолопиримидины в качестве ингибиторов активности каннабиноидного рецептора.
2. Raju Ch., Kalaipriya M., Uma R., Sridhar R., Ramakrishna S. Pyridinium Trifluoro Acetate Mediated Synthesis of 3,4-Dihydropyrimidin-2(1H)-ones and Tetrazolo[1,5-a]pyrimidine-6-carboxylates // *Current Chemistry Letters*. 2012. Vol. 1. P. 27–34.
3. Гейн В. Л., Замаева Т. М., Носова Н. В., Вахрин М. И., Слепухин П. А. Синтез 7-арил-N-метил(N,N-диэтил)-5-метил-4,7-дигидротетразоло[1,5-a]пиримидин-6-карбоксамидов // *Журн. орг. химии*. 2012. Т. 48, вып. 3. С. 422–425.
4. Чебанов В. А., Десенко С. М. Многокомпонентные реакции гетероциклизации с управляемой селективностью // *Химия гетероциклических соединений*. 2012. № 4. С. 607–625.
5. Василькова Н. О., Кривенько А. П. Трёхкомпонентный синтез орто-фенилзамещенных тетразолексагидрохиназолинов. Влияние орто-эффекта на соотношение позиционных изомеров // *Международное научное издание SWorld : сб. науч. тр. Одесса*, 2015. Т. 25, вып. 1. С. 4–7.

### Qualitative and Quantitative Estimation of Intramolecular Hydrogenic Communication in a Row of Ortho-R-phenyl-substituted Tetrazolohexahydroquinazolines

N. O. Vasil'kova, A. A. Anis'kov, A. P. Kriven'ko

Natalia O. Vasilkova, ORCID 0000-0001-9437-0704, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, vasilkovano@mail.ru

Alexander A. Anis'kov, ORCID 0000-0002-6459-1511, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aniskovaa@mail.ru

Adel' P. Kriven'ko, ORCID 0000-0003-3277-4556, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, krivenko@info.sgu.ru

The one-pot interaction of C-aminotetrazole, cyclohexanone and o-R-benzaldehydes (in contrast to unsubstituted benzaldehyde benzaldehyde) leads to the formation of additionally linear tetrazohexahydroquinazolines, their isomers with an angular articulation of the rings. The appearance of isomers with angular articulation of the rings can be explained by the total influence of the spatial and electronic effects, and the influence of the low-energy interaction by the type of hydrogen binding NH...R (VWS) can not be ruled out. This is confirmed by the NMR shift in the <sup>1</sup>H spectrum of the NH-proton singlet to a weak or strong field compared to tetrazohexahydroquinazoline, which is unsubstituted in the benzene ring. Qualitative and quantitative estimation of air force is given on the example of ortho-nitrophenyl-substituted tetrazohexahydroquinazoline. The concentration dependence of the absorption bands of stretching vibrations of the NH-bond in IR spectra in acetonitrile solution made it possible to record the air force and the MBS, the latter band disappearing upon dilution of the test solution. A similar picture was not observed for unsubstituted tetrazohexahydroquinazoline. With the help of quantum chemical calculations, a rapprochement of the nitro group and the hydrogen atom of the NH-group of the pyrimidine ring with an intermolecular depletion of 2.24 Å is determined, sufficient for the formation of the air force and its energy (12 kJ/mol). Comparative data are given for an analogue of the tetrazolohexahydroquinazoline, which is unsubstituted in the ortho-position of the benzene ring. The obtained results allowed to substantiate the scheme for the formation of positional isomers of ortho-R-phenyltetrazolohexahydroquinazolines.

**Key words:** hydrogen bond, o-R-phenyl substituted tetrazohexahydroquinazolines, position isomers, quantum chemical calculations, IR spectra, NMR spectra.

### Образец для цитирования:

Василькова Н. О., Аниськов А. А., Кривенько А. П. Качественная и количественная оценка внутримолекулярной водородной связи в ряду орто-R-фенилзамещенных тетразолексагидрохиназолинов // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 9–12. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-9-12.

### Cite this article as:

Vasil'kova N. O., Anis'kov A. A., Kriven'ko A. P. Qualitative and Quantitative Estimation of Intramolecular Hydrogenic Communication in a Row of Ortho-R-phenyl-substituted Tetrazolohexahydroquinazolines. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 9–12 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-9-12.



УДК 543:615.33

## ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОИАНИЛИНОМ ТВЕРДОКОНТАКТНЫХ ЦЕФАЗОЛИН-СЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ



Е. Г. Кулапина, А. Е. Дубасова, О. И. Кулапина

Кулапина Елена Григорьевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kularinaeg@mail.ru

Дубасова Анастасия Евгеньевна, студент Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aedubasova@gmail.com

Кулапина Ольга Ивановна, кандидат медицинских наук, доцент кафедры детских болезней лечебного факультета, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, olgakulapina@mail.ru

Созданы твердоконтактные немодифицированные и модифицированные полианилином потенциометрические сенсоры на основе тетрадециламмония с комплексом серебро (I) – цефазолин. Проведено сравнительное исследование электроаналитических и транспортных свойств мембран, селективных к цефазолину. Для модифицированных сенсоров установлено соответствие угловых коэффициентов электродных функций теоретическим значениям, а также снижение времени отклика, сопротивления мембран и погрешности определения антибиотика. Показана возможность применения новых модифицированных сенсоров для определения цефазолина в водных средах; относительная погрешность варьируется в пределах 2–4%. **Ключевые слова:** цефазолин, твердоконтактные потенциометрические сенсоры, полианилин, водные среды.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-13-19

### Введение

Одним из важных направлений развития электрохимических методов анализа является совершенствование конструкций электрохимических сенсоров, а также поиск новых материалов для них. Наиболее перспективными представляются сенсоры, в которых отсутствует внутренний жидкостной раствор, – твердоконтактные потенциометрические сенсоры.

Преимущество твердоконтактных сенсоров – простота применения, транспортировки, хранения, что связано с отсутствием внутреннего раствора, в результате чего пропадает необходимость в его периодической замене, как это требуется для сенсоров классического типа. Благодаря своей конструкции твердоконтактные сенсоры можно использовать практически в лю-

бом пространственном положении, что делает их незаменимыми для непрерывного контроля различных веществ. Существенный недостаток твердоконтактных потенциометрических сенсоров – нестабильность электродного потенциала во времени, в связи с чем возникает необходимость в проведении калибровки таких сенсоров перед каждым определением [1].

Для стабилизации потенциала твердоконтактных сенсоров используют различные модификаторы, в том числе токопроводящие полимеры [2–5]. Такие полимеры вводят в состав слоя, промежуточного между мембраной и токоотводом. Электронная проводимость электропроводящих полимеров обусловлена подвижностью делокализованных  $\pi$ -электронов в сопряженной структуре полимера. Они становятся ионоэлектронными трансдьюсерами в результате процессов допирования. Электропроводящие полимеры применялись в составе электрохимических сенсоров, селективных к различным лекарственным веществам [6–8].

В данной работе для стабилизации электродного потенциала твердоконтактных потенциометрических сенсоров, чувствительных к цефазолину, в роли ионоэлектронного трансдьюсера был исследован электропроводящий полимер полианилин (ПАНИ). Выбор цефазолина обусловлен его широким применением для лечения различных инфекционно-соматических патологий [9].

### Экспериментальная часть

- Цефазолин (III поколение). Коммерческое название препарата *Цефазолин*; производство: ОАО «Красфарма». 2017 г.
- Полианилин (Эмеральдин. Турция).
- Раствор цефазолина  $1 \cdot 10^{-1}$  М концентрации готовили путем растворения навески антибиотика  $m = 1,1900$  г в небольшом количестве дистиллированной воды. Полученный раствор переносили в мерную колбу вместимостью 25 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Рабочие растворы концентрацией  $1 \cdot 10^{-2}$ – $1 \cdot 10^{-5}$  М готовили последовательным разбавлением исходного.

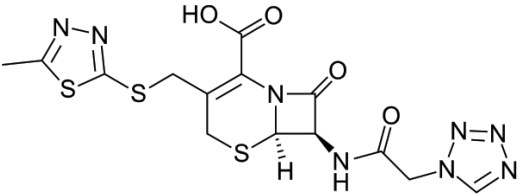
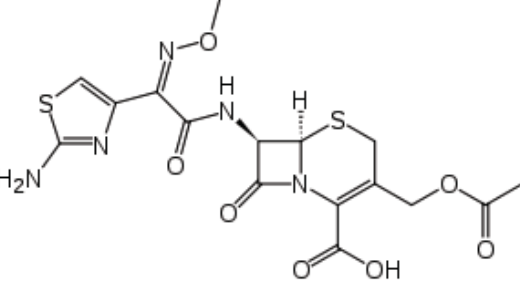
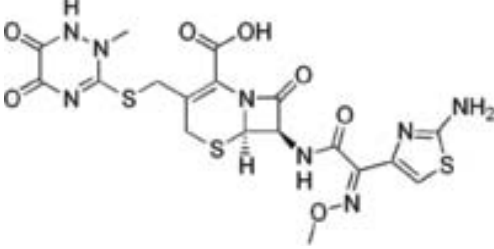
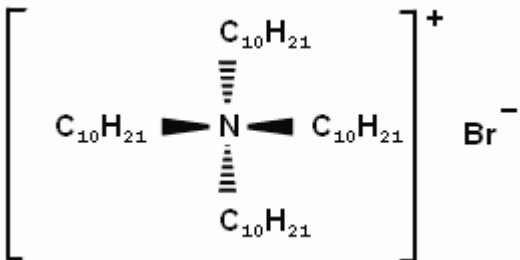


• Тетрадециламмоний бромид (ТДА)  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  М готовили по следующей методике: навеску ТДА массой 0,0329 г количественно переносили в делительную воронку и растворяли в 5 мл хлороформа.

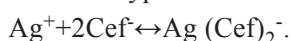
В работе исследованы также цефтриаксон (III поколения), производство ОАО «Синтез» 2017 и цефотаксим (III поколения) ОАО «Биохимик» 2017. В табл. 1 представлены названия, формулы исследуемых антибиотиков и соли тетрадециламмония.

Таблица 1

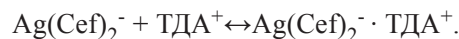
Названия, формулы используемых антибиотиков и соли тетрадециламмония

Вещество	Сокращение	Формула	М, г/моль
Цефазолин	Cef		476
Цефотаксим	Ceftx		455
Цефтриаксон	Ceftr		554
Тетрадециламмония бромид	ТДА <sup>+</sup>		657,5

При изготовлении мембран в качестве инертной матрицы использовали поливинилхлорид (ПВХ) марки С-70, «ч.д.а», растворитель-пластификатор-дибутилфталат (ДБФ) и электродноактивное соединение  $[Ag(Cef)_2] \cdot TDA$ . Процесс комплексообразования серебра с цефазолином описывается уравнением:



Синтез электродноактивного соединения (ЭАС) осуществляется по реакции, представленной на схеме



В делительную воронку помещали 5 мл раствора ТДА в хлороформе ( $C = 1 \cdot 10^{-2}$  М) и 5 мл водного раствора комплексного соединения цефазолин-серебро (I) ( $C = 1,5 \cdot 10^{-2}$  М); смесь встряхивали в течение двух часов. Образовавшийся хлороформный слой отделяли от водной фазы в предварительно взвешенный бюкс и испаряли хлороформ на водяной бане при температуре 50–60 °С с целью избежания разложения ЭАС.



**Приготовление пластифицированных мембран** осуществляли по следующей методике: навески ЭАС и растворителя-пластификатора ДБФ помещали в бюксы, в который при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 2 мл циклогексанона (ЦГ) и небольшими порциями навеску ПВХ (соотношение ПВХ:ДБФ по массе равно 1:3). Полученную смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации, после чего выливали в чашку Петри и оставляли на воздухе до полного удаления циклогексанона на ровной горизонтальной поверхности для получения готовой мембраны одинаковой толщины. В результате получали эластичные и прозрачные мембраны толщиной порядка 0,5 мм.

**Способы модифицирования поверхности твердоконтактных сенсоров полианилином.**

**Способ 1.** Приготовление модифицированных полианилином мембран происходило по следующей методике: навески ЭАС, ПАНи, растворителя-пластификатора ДБФ помещали в бюкс, в который при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке добавляли 2 мл ЦГ и небольшими порциями навеску ПВХ (соотношение ПВХ:ДБФ по массе равно 1:3). Полученную смесь тщательно перемешивали до полной гомогенизации, выливали в чашку Петри и оставляли на воздухе до полного удаления циклогексанона. В результате получали эластичные мембраны толщиной порядка 0,5 мм. Массу навески полианилина брали в соотношении (1:1) к ЭАС (табл. 2).

Таблица 2

Данные для приготовления поливинилхлоридной мембраны, модифицированной полианилином

ЭАС	Концентрация ЭАС, %	Навески, г				d, мм
		ЭАС	ПАНи	ДБФ	ПВХ	
Ag(Cef) <sub>2</sub> -ТДА	5	0,0070	0,0070	0,1920	0,0638	30

**Способ 2.** (Двухслойные мембраны). Приготовление пластифицированной мембраны на основе полианилина (без добавления ЭАС) происходило по методике, аналогичной способу 1 (трансдьюсер). Изготовленную мембрану приклеивали между графитовым стержнем (токоотводом) электрода и мембраной, содержащей ЭАС. Так же пленка наносилась на поверхность электрода методом полива (после ее приготовления, до испарения циклогексанона).

Изготовление твердоконтактных сенсоров и подготовка их к работе описаны авторами [1].

Электрохимические характеристики изучали методом ЭДС с использованием элементов с переносом:

Ag, AgCl/KCl<sub>нас</sub>//исслед.раствор/мембрана/ПАНи/графит,

Ag, AgCl/KCl<sub>нас</sub>//исслед.раствор/мембрана/графит.

Контакт между полуэлементами осуществляют с помощью солевого мостика, заполненного насыщенным раствором хлорида калия; электрод сравнения – хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. ЭДС цепи измеряли на иономере И-160 М при температуре 20±3°C (погрешность измерения ЭДС ±1мВ).

Время установления стационарного потенциала сенсоров определяли при скачкообразном изменении концентраций антибиотика на порядок. Измерения проводили в растворах с концентрацией 1·10<sup>-5</sup> – 1·10<sup>-2</sup> М.

Исследования объемных свойств мембран при постоянном токе (методом приложенного потенциала) проводились с использованием четырехэлектродной схемы, состоящей из пары платиновых (токопроводящих) и пары хлоридсеребряных (регистрающих) электродов. Напряжение на мембране при прохождении тока регистрировали с помощью двух электродов сравнения, подключенных к мультиметру ДТ9202А и последовательно подключенному микроамперметру М-244. Источником поляризации служил гальваностат.

Ячейка представляла собой цилиндр, состоящий из двух равных отсеков (l = 2 см), между которыми наклеена мембрана диаметром 1 см. Отсеки ячейки заполняли растворами цефазолина различных концентраций.

**Результаты и их обсуждение**

Для построения электродных функций использовали 1·10<sup>-1</sup>–5·10<sup>-5</sup> М стандартные растворы цефазолина, которые готовили из 1·10<sup>-1</sup> М раствора последовательным разбавлением в мерных колбах вместимостью 25 мл. Измерение ЭДС проводили от меньшей концентрации к большей (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что исследуемые сенсоры на основе Ag(Cef)<sub>2</sub>-ТДА обладают чувствительностью к цефазолину в широком концентрационном интервале.

Потенциалоопределяющей является реакция ионного обмена на границе мембрана/раствор

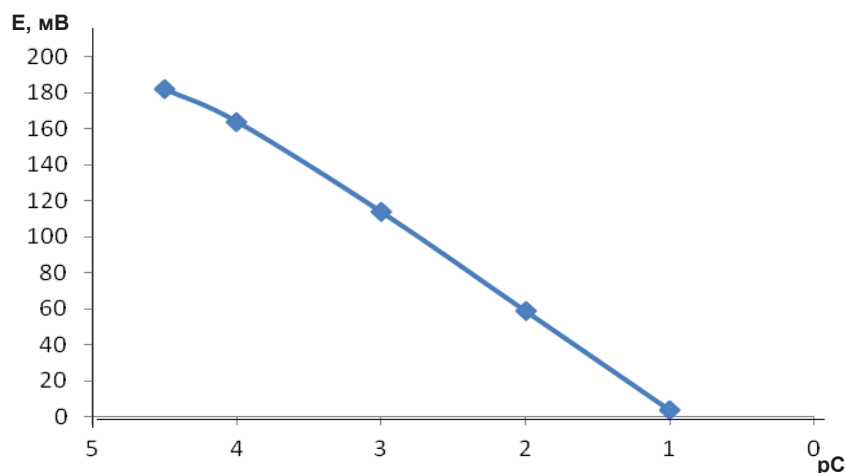
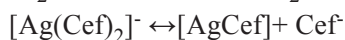
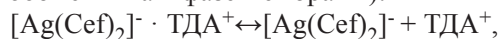
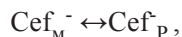


Рис. 1. Электродные функции твердоконтактных сенсоров в растворах цефазолина

(с предварительно происходящей диссоциацией ионообменника в фазе мембраны):



(диссоциация ионообменника в фазе мембраны),



$$E = E_0 - 0,059 \lg C_{\text{Cef}}.$$

По зависимости  $E = f(C_{\text{Cef}})$  определен предел обнаружения цефазолина. Дрейф потенциала составил 5–10 мВ/сут.

В табл. 3 предоставлены электрохимические характеристики твердоконтактных немодифицированных сенсоров в растворах цефазолина.

Таблица 3

Электрохимические характеристики твердоконтактных немодифицированных сенсоров в растворах цефазолина ( $n = 3, p = 0,95$ )

ЭАС	$E = f(C), \text{M}$	$S, \text{mB/pC}$	$\tau, \text{c}$	ПрО, М	$\Delta E, \text{mB/сут}$
$\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{-TDA}$	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$50 \pm 5$	20–30	$5 \cdot 10^{-5}$	5–10

Исследованы электроаналитические свойства сенсоров, модифицированных полианилином. Полианилин вносился непосредственно в мембрану с электродноактивным соединением (см. способ 1) и использовались двухслойные мембраны (см. способ 2).

На рис. 2 представлены электродные функции для немодифицированных и модифицированных полианилином цефазолин-селективных сенсоров.

Из рис. 2 видно, что исследуемые модифицированные сенсоры на основе  $\text{Ag}(\text{Cef})_2\text{-TDA}$

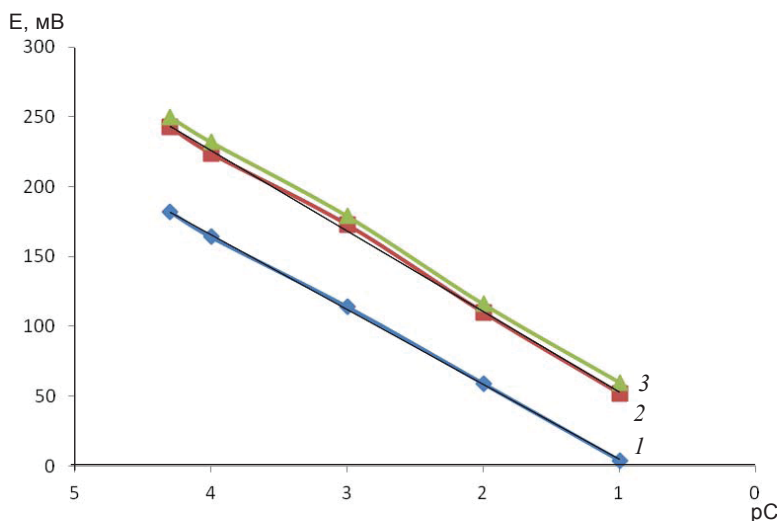


Рис. 2. Электродные функции на цефазолин для немодифицированных (1), модифицированных (2, 3) сенсоров: 2 – способ 2, 3 – способ 1





обладает чувствительностью к цефазолину в широком интервале концентраций. Угловые коэффициенты электродных функций соответствуют теоретическим в соответствии с уравнением Нернста для однозарядных ионов.

Из рис. 2 и табл. 4 видно, что способы модифицирования поверхности твердокон-

тактных сенсоров не оказывают влияния на их электроаналитические свойства. Сенсоры обладают более продолжительным сроком службы, при этом уменьшается дрейф потенциала, крутизна электродных функций близка к нернстовской для однозарядных ионов.

Таблица 4

**Электрохимические характеристики твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров, модифицированных полианилином различными способами ( $n = 3, p = 0,95$ )**

Способ модификации	$E = f(C)$ , М	$S$ , мВ/рС	$\tau$ , с	ПрО, М	$\Delta E$ , мВ/сут
1	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$57 \pm 4$	5	$5 \cdot 10^{-5}$	4–6
2	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$57 \pm 4$	5	$5 \cdot 10^{-5}$	4–6

Исследована чувствительность цефазолин-селективных сенсоров по отношению к некоторым цефалоспориновым антибиотикам (цефотаксиму, цефтриаксону). На рис. 3 в качестве

примера представлены электродные функции немодифицированных и модифицированных полианилином твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров в растворах цефотаксима.

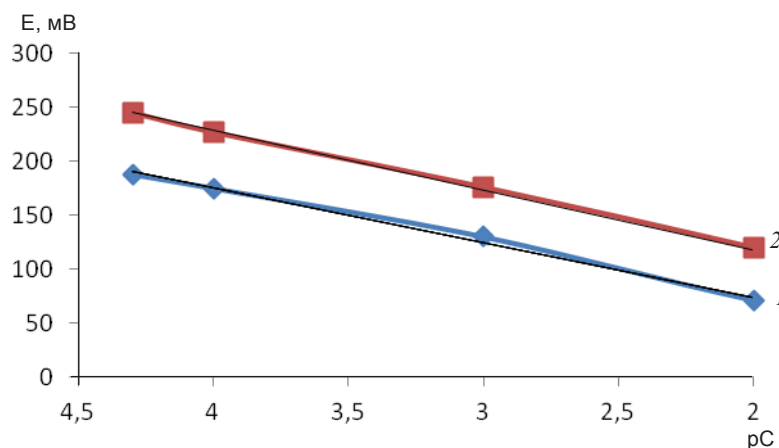


Рис. 3. Электродные функции для немодифицированных (1) и модифицированных полианилином (2) сенсоров в растворах цефотаксима

Сенсоры на основе  $Ag(Cef)_2$ -ТДА обладает чувствительностью к цефотаксиму в широком концентрационном интервале. В табл. 5 представлены электрохимические характеристики

твердоконтактных немодифицированных и модифицированных цефазолин-селективных сенсоров в растворах цефотаксима и цефтриаксона.

Таблица 5

**Электрохимические характеристики твердоконтактных немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах некоторых цефалоспориновых антибиотиков ( $n = 3, p = 0,95$ )**

Раствор антибиотика	ЭАС	$E = f(C)$ , М	$S$ , мВ/рС	$\tau$ , с	ПрО, М
Цефотаксим	AgCef-ТДА	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$50 \pm 6$	10–20	$5 \cdot 10^{-5}$
	AgCef-ТДА +ПАНи	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$55 \pm 5$	5–10	$5 \cdot 10^{-5}$
Цефтриаксон	AgCef-ТДА	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$16 \pm 3$	10–20	$5 \cdot 10^{-5}$
	AgCef-ТДА +ПАНи	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$	$18 \pm 2$	5–10	$5 \cdot 10^{-5}$

Сравнение электроаналитических свойств сенсоров показывает, что модифицирование

поверхности мембран приближает крутизну электродных функций к нернстовским значениям



для однозарядных (цефотаксим) и двузарядных (цефтриаксон) ионов; сокращается время отклика, при этом пределы обнаружения антибиотиков и интервалы линейности электродных функций одинаковы для исследуемых сенсоров.

Оценены коэффициенты потенциметрической селективности цефазолин-селективных сенсоров по отношению к цефотаксиму и цефтриаксону (табл. 6). Расчет коэффициентов потенциметрической селективности сенсоров проводили согласно [10].

Таблица 6

**Коэффициенты потенциметрической селективности сенсоров к некоторым цефалоспориновым антибиотикам**

Электродноактивное соединение	$K_{ij}$	
	Цефотаксим	Цефтриаксон
AgCef-ТДА	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$
AgCef-ТДА +ПАНи	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$

Исследование транспортных свойств мембраны показало, что введение полианилина уменьшает их сопротивление; последнее связано с увеличением проводимости мембран в присутствии полианилина.

**Определение цефазолина в водных средах.**

Твердоконтактные немодифицированные и модифицированные сенсоры на основе  $Ag(Cef)_2$ -ТДА

были использованы для определения цефазолина в модельных водных растворах. Серия растворов в пробирках на 10 мл была приготовлена из стандартного раствора цефазолина  $C = 1 \cdot 10^{-2}$  М ( $m_{навески} = 0,0476$  г).

Результаты определения цефазолина в водных растворах методом «введено-найдено» сведены в табл. 7.

Таблица 7

**Результаты потенциметрического определения цефазолина в модельных водных растворах методом «введено-найдено» (мг/10мл)**

Введено				Найдено				
$C_{исх}$	$V$ , мл	$C$ , моль/л	$m$ , мг/10мл	$E$ , мВ	$pC$	$C$ , моль/л	$m$ , мг/10мл	$D$ , %
Немодифицированный сенсор								
$10^{-2}$	5	$5 \cdot 10^{-3}$	23,8	74	2,31	$4,8 \cdot 10^{-3}$	22,85	4
$10^{-2}$	3	$3 \cdot 10^{-3}$	14,2	86	2,49	$3,2 \cdot 10^{-3}$	15,2	7
$10^{-2}$	2	$2 \cdot 10^{-3}$	9,52	95	2,71	$1,91 \cdot 10^{-3}$	9,09	4,5
$10^{-3}$	5	$5 \cdot 10^{-4}$	2,38	127	3,27	$5,3 \cdot 10^{-4}$	2,52	5,8
$10^{-3}$	3	$3 \cdot 10^{-4}$	1,42	139	3,5	$3,16 \cdot 10^{-4}$	1,51	6,3
$10^{-3}$	2	$2 \cdot 10^{-4}$	0,952	149	3,65	$2,2 \cdot 10^{-4}$	1,05	10
Модифицированный сенсор								
$10^{-2}$	5	$5 \cdot 10^{-3}$	23,8	128	2,27	$5,1 \cdot 10^{-3}$	24,27	1,9
$10^{-2}$	3	$3 \cdot 10^{-3}$	14,2	140	2,53	$2,9 \cdot 10^{-3}$	13,8	2,8
$10^{-2}$	2	$2 \cdot 10^{-3}$	9,52	151	2,67	$2,1 \cdot 10^{-3}$	9,89	3,8
$10^{-3}$	5	$5 \cdot 10^{-4}$	2,38	185	3,28	$5,2 \cdot 10^{-4}$	2,47	3,7
$10^{-3}$	3	$3 \cdot 10^{-4}$	1,42	198	3,5	$3,1 \cdot 10^{-4}$	1,47	3,5
$10^{-3}$	2	$2 \cdot 10^{-4}$	0,952	208	3,67	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,99	3,9

Данные табл. 7 показывают, что относительные погрешности определения цефазолина для немодифицированных сенсоров не превышают 10%, для модифицированных сенсоров относительная погрешность определения уменьшается и не превышает 4%.

**Выводы**

Разработаны модифицированные полианилином твердоконтактные цефазолин-селективные сенсоры на основе ионообменника комплекса серебра (I) с цефазолином и катионами тетрадециламмония, установлены оптимальные



условия нанесения модификатора на поверхность электронного проводника (графита). Проведено сравнительное исследование электроаналитических свойств немодифицированных и модифицированных сенсоров в растворах цефазолина. Показано, что введение полианилина приводит к снижению времени отклика и погрешности определения антибиотика. Угловые коэффициенты электродных функций соответствуют теоретическим значениям.

### Список литературы

1. Кулапина Е. Г., Чернова Р. К., Кулапин А. И. Потенциометрические сенсоры для определения синтетических поверхностно-активных веществ. Саратов : Науч. кн., 2008. 179 с.
2. Bobacka J., Lindfors T., McCarrick M., Ivaska A., Levenstam A. Single-piece all-solid-state ion-selective electrode // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67, № 20. P. 3819–3824.
3. Bobacka J., McCarrick M., Ivaska A., Levenstam A., Ivaska A. All-solid-state poly(vinyl chloride) membrane ion-selective electrode with poly(3-octylthiophene) solid internal contact // *Analyst.* 1994. Vol. 119. P. 1985–1991.
4. Cadogan A., Gao Z., Levenstam A., Ivaska A. All-solid-state sodium-selective electrode based on a calixarene ionophore in a poly(vinyl chloride) membrane with a polypyrrole solid contact // *Anal. Chem.* 1992. Vol. 64, № 21. P. 2496–2501.
5. Маркузина Н. Н., Дмитриева И. В. Применение электропроводящего полимера полианилина для стабилизации потенциала твердоконтактных электродов // *Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 2009. № 9. С. 69–74.
6. Кузнецова М. В., Рясенский С. С., Горелов И. П. Твердотельные ионоселективные электроды для определения димедрола // *Хим.-фарм. журн.* 2003. Т. 37, № 11. С. 34–36.
7. Картамышев С. В., Кузнецова М. В., Рясенский С. С., Горелов И. П. Твердотельные ионоселективные электроды обратимые к анаприлину // *Хим.-фарм. журн.* 2005. Т. 39, № 1. С. 42–44.
8. Картамышев С. В., Кузнецова М. В., Рясенский С. С., Горелов И. П. Папаверин-селективные электроды с ионо-электронным трансдьюсером на основе электропроводного полимера поли( $\alpha$ -нафтиламина) // *Хим.-фарм. журн.* 2005. Т. 39, № 2. С. 42–44.

9. Кулапина О. И., Кулапина Е. Г. Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах. Саратов : Сарат. источник, 2015. 91 с.
10. Белюстин А. А. Потенциометрия : физико-химические основы и применения. СПб. : Лань, 2015. С. 155–157.

### Electroanalytical Properties of Non-modified and Polyaniline Modified Solid Contact Cefazolin Selective Sensors

E. G. Kulapina, A. E. Dubasova, O. I. Kulapina

Elena G. Kulapina, ORCID 0000-0002-5644-5039, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kulapinaeg@mail.ru

Anastasia E. Dubasova, ORCID 0000-0002-5180-5429, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aedubasova@gmail.com

Olga I. Kulapina, ORCID 0000-0002-4001-1877, Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112, Bolshaya Kazachya Str., Saratov, 410012, Russia, olgakulapina@mail.ru

Cefazolin is a cephalosporin antibiotic of the third generation. It is widely used in medical practice for the therapy of various infectious-somatic pathologies. The work was aimed at the creation of solid-contact potentiometric cefazolin-selective sensors. For the first time, polyaniline was used to stabilize the potentials of solid-contact sensors. As the membranes active components, the compound of tetradecylammonium (TDA) with the silver (I) – cefazolin complex were applied. Research tasks: determination of optimal membrane compositions of unmodified and polyaniline modified sensors, choice of conditions deposition of a modifier to the surface of membranes. A comparative evaluation of the electroanalytical and transport properties of membranes of unmodified and polyaniline modified cefazolin-selective sensors has been carried out. For modified sensors, the angular coefficients of the electrode functions were found to correspond to theoretical values. The decrease of the response time, the membrane resistance, and the error of antibiotic determination has been established. The possibility of the new modified sensors application for the determination of cefazolin in aqueous media has been shown; the relative error varies within the ranged from 2–4%.

**Key words:** cefazolin, solid-contact potentiometric sensors, polyaniline, aqueous media.

### Образец для цитирования:

Кулапина Е. Г., Дубасова А. Е., Кулапина О. И. Электроаналитические свойства немодифицированных и модифицированных полианилином твердоконтактных цефазолин-селективных сенсоров // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 13–19. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-13-19.

### Cite this article as:

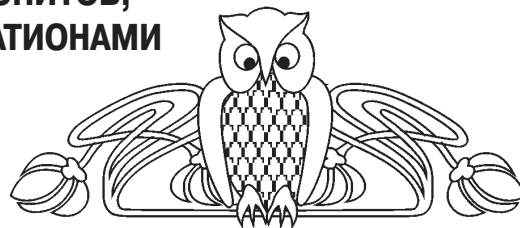
Kulapina E. G., Dubasova A. E., Kulapina O. I. Electroanalytical Properties of Non-modified and Polyaniline Modified Solid Contact Cefazolin Selective Sensors. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 13–19 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-13-19.



УДК 541.183

## СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ БЕНТОНИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГИДРОКСОКАТИОНАМИ ЦИРКОНИЯ(IV), АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА(III) МЕТОДОМ «СООСАЖДЕНИЯ»

Н. В. Никитина, Н. В. Никитина,  
И. А. Казаринов, Е. В. Фартукова



Никитина Надежда Владимировна, аспирант кафедры физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nikitinanadia2610@ya.ru.

Никитина Наталья Владимировна, магистрант кафедры физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, nikitina.natali0208@mail.ru.

Казаринов Иван Алексеевич, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kazarinovia@mail.ru

Фартукова Екатерина Витальевна, бакалавр Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aktrissaaa@gmail.com

Методом «соосаждения» получены эффективные сорбенты на основе природного бентонита, модифицированного полигидрооксokатионами циркония(IV), алюминия, железа(III). Изучен элементный состав полученных сорбентов. Для образцов была определена площадь удельной поверхности. При изучении сорбционного процесса на модифицированных сорбентах было установлено, что модифицирование бентонита соединениями циркония(IV), алюминия и железа(III) методом «соосаждения» приводит к увеличению сорбционной ёмкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам.

**Ключевые слова:** бентонит, сорбенты, сорбция хромат-, арсенат- и селенит-анионов, полигидрооксokатионы, метод «соосаждения».

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24

### Введение

Глинистые минералы, в частности бентонитовые глины, в последнее время стали чаще привлекать к себе внимание исследователей, занимающихся сорбционной очисткой воды. Бентонит характеризуется развитой пористой структурой, высокой механической прочностью, устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, а также доступностью и дешевизной. В сравнении с другими недорогими природными сорбентами, бентониты имеют более высокую сорбционную емкость по отношению к анионам различных солей.

Как показывает практика, использование минеральных сорбентов в природном виде не всегда рационально. Поэтому одним из важных направлений в изучении природных сорбентов является разработка эффективных способов их модифицирования. Ранее нами в статье [1] было показано, что эффективным способом модифицирования природного бентонита полигидрооксokатионами металлов является метод «соосаждения». В настоящей работе с целью повышения сорбционной способности бентонита, по отношению к анионам, модифицирование его проводилось полигидрооксokатионами циркония(IV) и полигидрооксokатионами циркония(IV) совместно с полигидрооксokатионами алюминия и железа(III).

### Экспериментальная часть

В работе был использован природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Республика Азербайджан), с содержанием монтмориллонита более 80%. Получение модифицированных бентонитов проводилось методом «соосаждения». В водную суспензию бентонита (соотношение твердой и жидкой фазы 1:10, pH водной вытяжки суспензии равен 8) добавляли соль  $Zr(SO_4)_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  в количествах, при которых концентрация циркония (железа, алюминия) составляла 5 ммоль Me/г глины и смеси солей  $Zr : Al$ ,  $Zr : Fe$  в соотношениях 2.5 ммоль  $Zr/g : 2.5$  ммоль  $Al(Fe)/g$  или 5 ммоль  $Zr/g : 5$  ммоль  $Al(Fe)/g$ . Полученная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке в течение 3 мин с частотой 22 Гц. Далее в суспензию добавляли 0.5 М раствор КОН ( $[OH^-]/[Me] = 2.23$ ) и подвергали старению при комнатной температуре в течение суток. Через 24 ч полученный модифицированный бентонит отделяли от жидкой фазы на воронке Бюхнера при помощи вакуумного насоса, отмывали водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и высушивали при температуре 80°C.

Значение pH, равное 8, связано с тем, что в этих условиях обеспечивается полное осаждение полигидрооксokатионов металлов и равномерное распределение ионов циркония(IV) в матрице



сорбента, что обуславливает положительные качества получаемого в конечном итоге материала [2]. Оптимальное соотношение между ионами алюминия (железа) и цирконием при осаждении было выбрано на основе экспериментальных данных [1].

Количественный анализ элементного состава сорбентов производился на энергодисперсионном рентгеновском флуоресцентном спектрометре EDX-720 (SHIMADZU, Япония) методом фундаментальных параметров.

Изучение пористой структуры образцов проводилось по низкотемпературной адсорбции азота на быстродействующем анализаторе сорбции газов QuantachromeNOVA (США). Методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) определялась площадь удельной поверхности твердых образцов. Для измерения объема пор и определения распределения пор по размерам использовался метод Barrett–Joyner–Halenda (ВЖН).

Способность исследуемых образцов поглощать анионы солей определяли путем построения изотерм сорбции методом переменных концентраций в статистических условиях [1]. Модельными растворами для изучения сорбционной способности исследуемых сорбентов были выбраны растворы солей, содержащих арсенат-, хромат- и селенит-анионы ( $K_2HAsO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Na_2CrO_4$  и  $NaHSeO_3$ ) соответственно.

По средним значениям равновесных концентраций (не менее двух параллельных измерений) величина адсорбции ( $A$ , мг/г) рассчитывалась по следующей формуле (1):

$$A = \frac{(C_{исх} - C_p) \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация исследуемых ионов в растворе, г/л;  $C_p$  – равновесная концентрация исследуемых ионов в растворе, г/л;  $m$  – навеска сорбента, взятого для анализа, г;  $V$  – объем исследуемого раствора, л.

### Объекты исследования:

- обр.1 (исходный порошок природного бентонита);
- обр.2 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами циркония (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$ /г бентонита) – Zr\_5);
- обр.3 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами алюминия (5 ммоль  $Al^{3+}$ /г бентонита) – Al\_5);
- обр.4 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами железа(III) (5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Fe\_5);
- обр.5 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами циркония(IV) и железа(III) (2.5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 2.5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Fe=2.5:2.5);
- обр.6 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами циркония(IV) и железа(III) (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 5 ммоль  $[Fe^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Fe=5:5);
- обр.7 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами циркония(IV) и алюминия (2.5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 2.5 ммоль  $[Al^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Al=2.5:2.5);
- обр.8 (исходный порошок бентонита, модифицированный полигидроксокаатионами циркония(IV) и алюминия (5 ммоль  $[Zr^{4+}]$  + 5 ммоль  $[Al^{3+}]$ /г бентонита) – Zr:Al=5:5).

### Результаты и их обсуждение

#### Изучение элементного состава исследуемых сорбентов

Минералогический анализ природного бентонита показал, что основными минералами, входящими в состав образцов сорбентов, являются: монтмориллонит,  $\alpha$ -кристобалит, плагиоклаз [1]. Элементным анализом было подтверждено, что состав образцов сорбентов представлен алюмосиликатами, соединениями железа и кальция, а также в их состав входят кремний, алюминий, калий, цирконий, титан, фосфор (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав исследуемых образцов сорбентов на основе бентонита

Химический элемент	Содержание, мас. %							
	Обр.1 (исходный бентонит)	Обр.2 (Zr_5)	Обр.3 (Al_5)	Обр.4 (Fe_5)	Обр.5 (Zr:Fe=2.5:2.5)	Обр.6 (Zr:Fe=5:5)	Обр.7 (Zr:Al=2.5:2.5)	Обр.8 (Zr:Al=5:5)
Al	5	1	11	5	3	3	6	5
Fe	29	5	28	60	25	26	11	8
Si	41	8	46	28	15	12	15	10
Ca	16	4	5	2	9	6	10	7
K	5	8	6	3	11	9	9	9
Ti	3	–	3	1	1	1	1	1
Zr	1	64	0.3	0.3	33	38	44	55
P	–	9	–	–	3	4	3	5
Другие элементы	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1



Для модифицированных образцов в результате замещения обменных катионов глины при увеличении концентрации модифицирующего компонента происходит повышение концентрации соответствующего элемента в образце сорбента.

**Площадь удельной поверхности**

Результаты влияния модифицирующего компонента на площадь удельной поверхности сорбентов представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Изменение площади удельной поверхности сорбентов на основе природного бентонита**

Образец	Площадь удельной поверхности $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Обр.1 (исходный бентонит)	51
Обр.2 (Zr_5)	109
Обр.3 (Al_5)	86
Обр.4 (Fe_5)	172

В ходе проведённых исследований было установлено, что при модифицировании природного бентонита происходит увеличение площади удельной поверхности для исследуемых сорбентов. Для модифицированных образцов данный показатель в 1,5–3 раза больше, чем для исходного бентонита. Особенно значительное увеличение площади удельной поверхности происходит при модифицировании бентонита полигидроксокаатионами железа(III), которая достигает 172 м<sup>2</sup>/г. Увеличение площади удельной поверхности связано с тем, что при модифицировании увеличивается число микро- и мезопор, а число макропор уменьшается.

**Исследование сорбционного процесса на модифицированных сорбентах**

Важной характеристикой при изучении сорбционного процесса является кинетика сорбции, которая необходима для определения времени установления сорбционного равновесия. Полученные кинетические кривые для некоторых образцов представлены на рис. 1–2.

Установление сорбционного равновесия происходит после часа эксперимента, но более полное насыщение поверхности исследуемых сорбентов анионами наблюдается через два часа. Поэтому в эксперименте при снятии изотерм сорбции время установления сорбционного равновесия составляло 2 ч.

На рис. 3–5 представлены изотермы сорбции хромат-, арсенат- и селенит-анионов в нейтральной среде на исследуемых сорбентах.

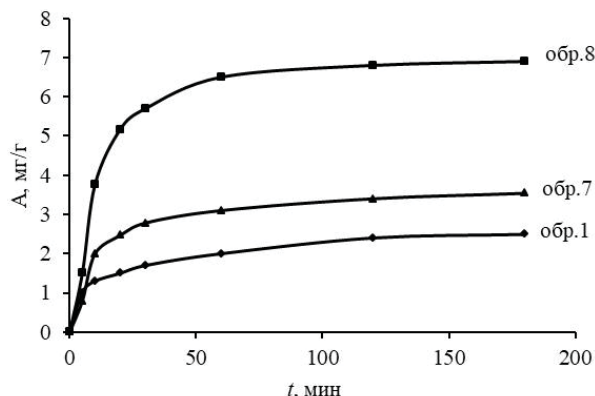


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения хромат-анионов (исходная концентрация 292 мг/л по хрому) в нейтральной среде: обр.1 – исходный бентонит; обр.7 – Zr : Al = 2.5:2.5; обр.8 – Zr : Al = 5:5

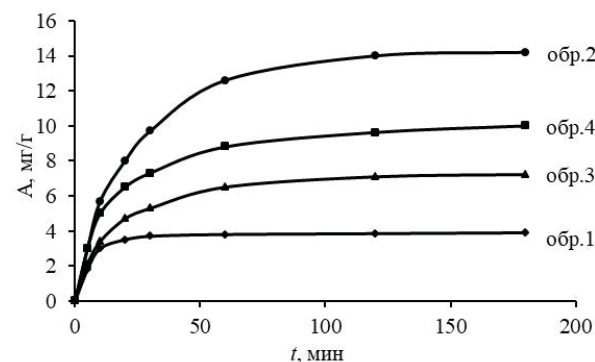


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения селенит-анионов (исходная концентрация 494 мг/л по селену) в нейтральной среде: обр.1 – исходный бентонит; обр.3 – Al\_5; обр.2 – Zr\_5; обр.4 – Fe\_5

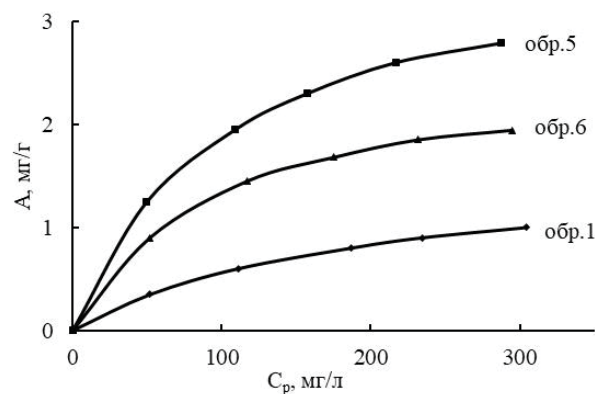


Рис. 3. Изотермы сорбции хромат-анионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.6 – Zr : Fe = 5:5; обр.5 – Zr : Fe = 2.5:2.5

Полученные изотермы мономолекулярной сорбции описываются уравнением сорбции Ленгмюра:

$$A = A_{\infty} \cdot \frac{K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p}, \quad (2)$$

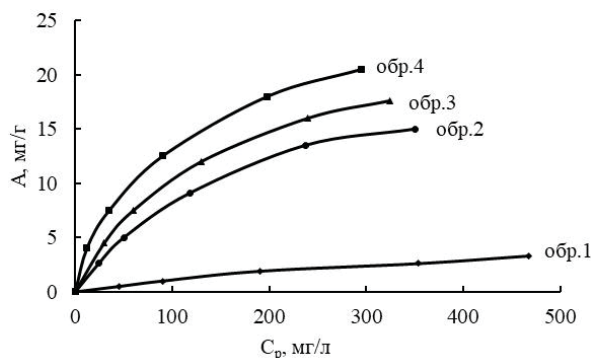


Рис. 4. Изотермы сорбции арсенат-анионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.2 – Zr\_5; обр.3 – Al\_5; обр.4 – Fe\_5

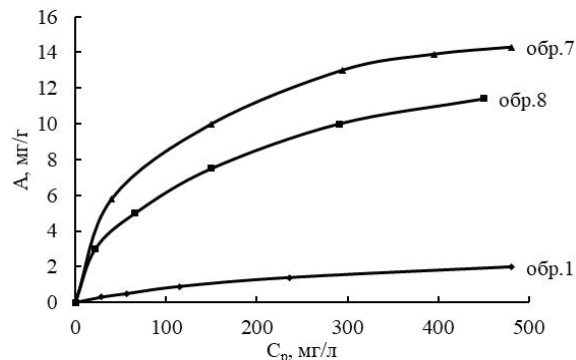


Рис. 5. Изотермы сорбции селенит-ионов в нейтральной среде на сорбентах: обр.1 – исходный бентонит; обр.8 – Zr:Al=5:5; обр.7 – Zr:Al=2.5:2.5

где  $K$  – константа сорбционного равновесия,  $C_p$  – равновесная концентрация аниона в растворе, мг/л,  $A_\infty$  – величина предельной адсорбции, мг/г.

Аппроксимацией экспериментальных данных в соответствии с уравнением Ленгмюра в обратных координатах были определены величины предельной адсорбции исследуемых анионов (табл. 3).

Как следует из приведённых данных, модифицирование бентонита соединениями циркония(IV), железа(III) и алюминия(III) по методу

«соосаждения» приводит к увеличению значения предельной сорбции исследуемых анионов. Следует отметить, что наибольшую сорбционную активность из изученных анионов проявляют арсенат-анионы: величина предельной сорбции выше на сорбенте, модифицированном соединениями Zr : Al = 5:5 (29.7 мг/г). Модифицирование образцов комбинированными добавками не приводит к существенному увеличению сорбционной способности по отношению к хромат-анионам.

Таблица 3

Значения предельной сорбционной ёмкости ( $A_\infty$ ) для исследуемых сорбентов на основе бентонита, мг/г

Образец	Арсенат-анионы	Хромат-анионы	Селенит-анионы
Обр.1 (исходный бентонит)	3.3±0.3	1.0±0.1	2.0±0.2
Обр.2 (Zr_5)	21±2	8.7±0.9	17±2
Обр.3 (Al_5)	18±2	11±1	17±2
Обр.4 (Fe_5)	15±1	2.3±0.2	7.9±0.8
Обр.5 (Zr:Fe=2.5:2.5)	13±1	2.8±0.3	5.4±0.5
Обр.6 (Zr:Fe=5:5)	27±3	2.0±0.2	9.1±0.9
Обр.7 (Zr:Al=2.5:2.5)	24±2	–	14±1
Обр.8 (Zr:Al=5:5)	30±3	–	11±1

Процессы сорбции анионов, протекающие на бентонитах, модифицированных полигидроксо соединениями металлов, являются сложными процессами. Сорбция анионов может проходить как по механизму ионного обмена, так и по механизму комплексообразования. Поскольку для сильно сорбируемых арсенат-, селенит-, хромат-анионов не характерно комплексообразование с ионами железа, алюминия и циркония ни в растворе, ни в твердой фазе [3], то интерпретировать полученные результаты с точки зрения комплексообразования нужно с осторожностью [4].

## Выводы

Методом «соосаждения» получены эффективные сорбенты на основе бентонита. Модифицирование бентонита полигидроксо катионами циркония(IV), алюминия и железа(III) приводит к улучшению сорбционных свойств по отношению к анионам солей. При этом образцы, содержащие в своем составе полигидроксо катионы циркония(IV), обладают более высокими сорбционными свойствами по отношению к арсенат- и селенит-анионам, в сравнении с другими образцами сорбентов.



Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям по программе Старт (государственный контракт № 544ГС2/21597 от 22.06. 2015 г.).

### Список литературы

1. Никитина Н. В., Комов Д. Н., Казаринов И. А., Никитина Н. В. Физико-химические свойства сорбентов на основе бентонитовых глин, модифицированных полигидроксокаатионами железа(III) и алюминия методом «соосаждения» // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, вып. 2. С. 191–199.
2. А. с. 1189497 СССР. Способ получения неорганического анионообменника / П. Г. Кудрявцев, С. А. Онорин, В. В. Вольхин. – № 643431, кл. С 01 G 25/02; заявл. 1976 ; опубл. 1983. – 4 с.
3. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. Изучение комплексов металлов в растворе. М. : Мир, 1971.
4. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, вып. 3. С. 380–428.

### Sorbents Based on Natural Bentonites, Modified by Polyhydroxocations Zirconium(IV), Aluminum and Iron(III) by the «Coprecipitation» Method

Nad. V. Nikitina, Nat. V. Nikitina,  
I. A. Kazarinov, E. V. Fartukova

Nadezhda V. Nikitina, ORCID 0000-0002-1133-5370, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, nikitinanadia2610@ya.ru

Natalya V. Nikitina, ORCID 0000-0002-9228-1342, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, nikitina.natali0208@mail.ru

Ivan A. Kazarinov, ORCID 0000-0002-4858-9614, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kazarinovia@mail.ru

Ekaterina V. Fartukova, ORCID 0000-0001-9572-5482, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aktrissaaa@gmail.com

Presently, the bentonite clays are the popular materials which used in the adsorption refining. The bentonite is characterized by the extensive surface, the high mechanical strength, also it is the cheap and affordable material. In comparison with another cheap natural sorbents, the bentonites are differenced by the high sorption capacity towards the anions of the various salts. However, the natural bentonite undergoes modification for more effective purification. In this study, by the “coprecipitation” method the effective sorbents based on natural bentonite modified with zirconium(IV), aluminum and iron(III) polyhydroxocations were synthesized to increase the sorption capacity of the bentonite to the anions. For all investigated sorbents their elemental composition was studied and specific surface area for some ones was determined. As a result of the study of the sorption process modified sorbents, it was found that the modification of bentonite by the zirconium(IV), aluminum and iron(III) compounds by the coprecipitation method leads to increase in the sorption capacity of the sorbents for chromate, arsenate and selenite anions. With that the samples which containing zirconium(IV) polyhydroxocations in their composition are characterized by the higher sorption properties for arsenate and selenite anions in comparison with other samples of sorbents.  
**Key words:** bentonite, sorbents, sorption chromate-, arsenate-, and selenite-anions, polyhydroxocations, the «coprecipitation» method.

### Образец для цитирования:

Никитина Н. В., Никитина Н. В., Казаринов И. А., Фартукова Е. В. Сорбенты на основе природных бентонитов, модифицированных полигидроксокаатионами циркония(IV), алюминия и железа(III) методом «соосаждения» // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 20–24. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24.

### Cite this article as:

Nikitina Nad. V., Nikitina Nat. V., Kazarinov I. A., Fartukova E. V. Sorbents Based on Natural Bentonites, Modified by Polyhydroxocations Zirconium(IV), Aluminum and Iron(III) by the «Coprecipitation» Method. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 20–24 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24.

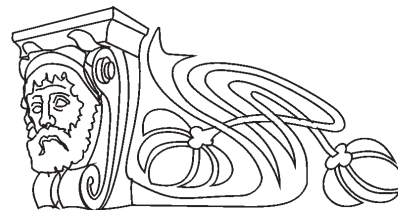




УДК 544:547.91+547.32.304.2

## СВОЙСТВА, ДЕГРАДАЦИЯ В ПОЧВОГРУНТЕ И ФИТОТОКСИЧНОСТЬ КОМПОЗИТОВ КРАХМАЛА С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

В. Ю. Папкина, О. Н. Малинкина, А. Б. Шиповская,  
Л. В. Гребенюк, М. В. Степанов



Папкина Виктория Юрьевна, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [Parkina.Vika@yandex.ru](mailto:Parkina.Vika@yandex.ru)

Малинкина Ольга Николаевна, инженер отдела высокомолекулярных соединений, Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем; ассистент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [Olga-Malinkina@yandex.ru](mailto:Olga-Malinkina@yandex.ru)

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии; начальник отдела высокомолекулярных соединений, Образовательно-научный институт наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [ShipovskayaAB@yandex.ru](mailto:ShipovskayaAB@yandex.ru)

Гребенюк Людмила Владимировна, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [Grebenuk2@yandex.ru](mailto:Grebenuk2@yandex.ru)

Степанов Михаил Владимирович, кандидат биологических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии; доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [StepanovMV\\_69@mail.ru](mailto:StepanovMV_69@mail.ru)

Получены композитные пленки из смеси крахмала с поливиниловым спиртом и пластифицирующей добавкой на основе аспарагиновой кислоты. Проведены оценки морфологии поверхности и структуры композитов, их поведения в политермическом режиме, сорбционных и физико-механических свойств. Исследована деградация пленок в лабораторных почвенных микросистемах с последующим биотестированием почвогрунтов на примере семян кресс-салата, пшеницы и редиса. Установлено, что время полного разрушения композитных пленок составляет 180–185 сут. Фитотоксичность почвогрунтов с продуктами разрушения композитов соответствует норме безопасности для растительных организмов.

**Ключевые слова:** крахмал, поливиниловый спирт, пленочный композит, свойства, деградация, почвогрунт, биотестирование, фитотоксичность.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35

### Введение

Несмотря на активное исследование биоразлагаемых полигидроксиалканоев микробного и синтетического происхождения [1–3], а также мировое развитие рынка получаемых на их основе биопластиков (посуда однократного использования, упаковка, тара и т.п.) [4, 5], объемы производства и темп потребления аналогичных материалов из крупнотоннажных синтетических небiorазлагаемых полимеров продолжают возрастать. Это объясняется, прежде всего, низкой стоимостью исходного углеводородного сырья и технологичностью изготовления готового продукта, а также достаточно высокой механической прочностью полимерного материала, его легкостью и индифферентностью к большому числу пищевых продуктов. Однако в силу устойчивости химической структуры синтетических полимеров материалы на их основе деструктируют в природных условиях в течение длительного времени (на полигонах – десятки, даже сотни лет), а в случае частичного биологического разрушения нередко выделяют токсичные продукты распада. Как следствие, большое значение приобретают вопросы безопасной утилизации полимерных изделий после истечения срока их эксплуатации. Одним из наиболее приемлемых способов решения этих важных задач является создание биodeградируемых материалов, разлагаемых в компостируемой среде до нетоксичных низкомолекулярных веществ.

В последнее десятилетие активно развиваются различные направления по созданию биоразлагаемых полимерных композиций на основе смеси синтетических полимеров с природными полимерами или их производными [6–8] либо полимерсодержащими отходами растительного происхождения, например, лигно-целлюлозными наполнителями древесной муки, льняной костры, лузги подсолнечника и др. [8–10]. Одними из перспективных полимеров, обеспечивающих биodeградацию композитного материала, рассматриваются полисахариды крахмала – недорогое сырье многотоннажного отечественного производства [3, 11–13]. Композиции крахмала



с синтетическими полимерами известны еще с 1970–1980-х гг. Наиболее часто крахмалом модифицируют полиэтилен, сополимеры этилена с винилацетатом, полипропилен [11, 13–15]. Изделия из таких смесевых композитов лишь незначительно уступают по механическим характеристикам изделиям из индивидуального синтетического полимера, но разлагаются в окружающей среде в десятки раз быстрее. Однако крахмал в данных композитах обеспечивает, как правило, лишь частичную биodeградацию полимерного изделия после его использования.

Известны также компостируемые полимерные композиты на основе смеси крахмала с поливиниловым спиртом [16–18]. Их достоинством является относительная простота получения, невысокая стоимость, возможность применения крупнотоннажного дешевого сырья, быстрая биоразрушаемость в компостируемых условиях. Недостаток – снижение механических характеристик изделий, обусловленное в основном ограниченной совместимостью компонентов. Таким образом, проблема создания на основе данного полисахарида биodeградируемых систем с заданными свойствами и скоростью биodeструкции окончательно еще не решена и является актуальной. При этом приоритетными являются не только биоразлагаемость системы и приемлемая цена, но и удовлетворительные физико-механические свойства готового продукта. В этой связи разработка биоразлагаемых полимерных материалов на основе крахмала представляет важную задачу не только для биоэкологии, но и полимерного материаловедения. Кроме того, значительный интерес к созданию такого рода материалов в РФ обусловлен развитым производством крахмала.

Ранее в работах [19–21] нами показана возможность получения композитных пленок на основе крахмала, поливинилового спирта и *L*-аспарагиновой кислоты, выступающей в качестве пластификатора. В настоящей работе исследовали структурно-морфологические, физико-химические и физико-механические свойства данных композитов, а также кинетику их разрушения в почвенных микрoэcosystemах с оценкой фитотоксичности почвогрунта после деградации в нем полимерного материала.

### Экспериментальная часть

Исследовали образцы пленочных композитов на основе крахмала (Кр) и поливинилового спирта (ПВС). Композиты представляли собой полупрозрачные пленки толщиной  $0.4 \pm 0.05$  мм. Для их получения использовали: Кр картофель-

ный со степенью кристалличности  $\chi = 26.5 \pm 3.2\%$  производства ООО «Аллегро-Специи», РФ; ПВС низкомолекулярный с  $\chi = 64.7 \pm 4.1\%$  Sigma-Aldrich; *L*-аспарагиновую кислоту (АспК) ЗАО «Биоамид», РФ; этиловый спирт-ректификат ( $C_2H_5OH$ ) ЗАО «РФК», РФ; глицерин (Гл) ЗАО «Вектон», РФ; 36%-ную соляную кислоту (HCl) ООО «НПО «Завод химических реагентов», РФ; дистиллированную воду ( $H_2O$ ). Растворы для формирования пленок получали посредством смешения заранее приготовленных растворов Кр (с концентрацией 0.9 и 1.8 мас.%), ПВС (1.8 мас.%) и АспК (0.3%) с добавкой модификаторов-пластификаторов (0.1% HCl, 1.5%  $C_2H_5OH$ , 3.5% Гл). Ранее показано [19, 20], что использование таких концентраций компонентов обеспечивает оптимальные условия получения и характеристики пленочных композитов. Растворы готовили растворением навески вещества в дистиллированной воде на водяной бане при  $T = 85^\circ C$  с дальнейшим введением модифицирующих и пластифицирующих добавок.

Пленки получали поливом формовочного раствора на обезжиренную плоскую подложку с последующим удалением испаряющихся реагентов в условиях комнатной температуры ( $20\text{--}25^\circ C$ ) и нормального атмосферного давления в течение 3–5 суток. В готовой пленке АспК находилась в солевой форме гидрохлорида (АспК·HCl). Массовый состав компонентов в полученных пленочных композитах приведен в табл. 1.

Толщину пленок определяли микрометром Electronic Digital Outside Micrometer CT 200-521 (Китай), цена деления 10 мкм. Влажность определяли на анализаторе влажности ANDMX-50 (Япония), точность взвешивания  $\pm 0.0001$  г. Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «OHAUS» SC 2020 (США), точность взвешивания  $\pm 0.001$  г.

Сорбционные свойства пленочных композитов по отношению к парам воды оценивали в герметично закрытом эксикаторе, частично (на 1/10 часть) заполненном дистиллированной водой, при температуре  $20 \pm 2^\circ C$  и атмосферном давлении. Количество сорбированных паров ( $C_C$ , мас.%) определяли гравиметрически и рассчитывали по соотношению  $C_C = (m - m_0/m_0) \cdot 100$ , где  $m$  и  $m_0$  – масса исходного и набухшего образца (г).

Физико-механические свойства оценивали в условиях одноосного растяжения на разрывной машине Tinius Olsen Н1К-S (Германия) со скоростью растяжения 50 мм/мин, ячейка нагружения 100 Н. По полученным данным строили зависимость «нагрузка – удлинение». Разрывное напряжение ( $\sigma$ , МПа) и относительное удлинение



Таблица 1

**Состав, физико-механические и физико-химические свойства исходных крахмалсодержащих пленочных композитов и после экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» в течение 30 сут**

№	Состав, мас.%					Время экспозиции $t$ , сут	Степень сорбции паров $H_2O$ $C_C$ , мас.%	Физико-механические свойства			Степень кристалличности $\chi_c$ , %
	Кр	ПВС	АспК·НСI	Гл	$H_2O$			$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$E$ , МПа	
I	26.0	51.1	9.9	4.1	9.0	0	–	2.8±0.5	160.0±20.0	15.0±1.0	39.5±1.2
							24.0±5.0	6.2±0.7	190.0±20.0	32.0±1.0	–
						30	–	1.9±0.5	125.5±15.5	5.7±0.5	61.7±2.6
II	40.0	40.0	7.9		8.0	0	–	2.9±0.3	90.0±10.0	20.0±1.0	–
							53.0±5.0	4.4±0.5	120.0±20.0	28.0±1.0	–
						30	–	1.7±0.5	65.5±15.5	9.0±0.8	–

при разрыве ( $\epsilon$ , %) определяли с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного образца. Модуль упругости ( $E$ , МПа) рассчитывали из угла наклона начального линейного участка (упругой деформации) зависимости «нагрузка – удлинение». Физико-механические свойства образцов определяли в сухом и влажном (после сорбции паров воды) состоянии.

Морфологию поверхности композитных пленок исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Использовали электронный микроскоп MIRA/LMU (Tescan, Чехия), разрешающая способность 1 нм, чувствительность детектора INCA Energy – 133 эВ/10мм<sup>2</sup>.

Рентгеновские дифрактограммы получены на дифрактометре ДРОН-3 (РФ) с излучением  $Cu-K_\alpha$  при  $U = 22$  кВ и  $J_a = 20$  мА. Степень кристалличности ( $\chi_c$ , %) определяли как отношение суммарного рассеяния кристаллитов к общему рассеянию от аморфных и кристаллических областей.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводили на дериватографе «Паулик-Эрден» (Венгрия) при скорости нагрева 10°C/мин. Термогравиметрический анализ (ТГА) выполняли на дериватографе TGA Q 500 (США) при скорости нагрева 15°C/мин в среде аргона со скоростью продувки 90 мл/мин. Спектроскопический анализ продуктов терморазложения композитов проводили на ИК-спектрометре Nicolet 6700 FT-IR (США) с точностью  $\pm 0.1$  см<sup>-1</sup>.

Опыты по деградации композитов проводили в лабораторной почвенной микроразделке при естественном освещении и атмосферном давлении в течение ~190 сут согласно [22]. Из композитных пленок вырезали пластины размером 50×15 мм, взвешивали и помещали в полипропиленовый контейнер, наполненный образцами почвы, на глубину 2 см. Использовали

модельный почвогрунт «Селигер-Агро» (РФ) и образцы почвогрунта с Александровского и Гусельского полигонов (горизонт А и С) захоронения твердых бытовых отходов (ТБО) г. Саратова. В почвенной микроразделке поддерживали постоянную влажность (~25%) и температуру (20±2°C) в течение всего эксперимента. Через определенный промежуток времени выдерживания в почвенной среде из контейнера извлекали пленку, механически очищали от почвы, проводили визуальный осмотр и определяли убыль массы. Проводили 3 параллельных эксперимента. Основными определяемыми параметрами являлись динамика изменения во времени массы пленок (%) и скорость их разрушения ( $V$ , %/сут).

Для оценки фитотоксичности использовали исходные почвогрунты «Селигер-Агро», горизонт А полигонов ТБО и модифицированные продуктами деградации композитных пленок, а также полученные из них водные вытяжки. Контролем служила дистиллированная вода. Биотестирование проводили по методике [23]. В качестве тест-объектов использовали семена высших растений: пшеницы мягкой *Triticum aestivum*, кресс-салата *Lepidium sativum* и редиса *Raphanus sativus*. Выбор высших растений в качестве тест-объектов обусловлен их более высокой чувствительностью к антропогенному воздействию в сравнении с микроорганизмами и животными. Кроме того, известно, что для объективной оценки экологического состояния почвы рекомендуется использовать несколько тест-культур, поскольку уровень устойчивости к токсикантам разных видов растений сильно варьирует. Проращивание тест-семян проводили в стеклянных чашках Петри (с закрытыми крышками), заполненных влажным почвогрунтом или выстланных фильтровальной бумагой, увлажненной водными вытяжками почвогрунта. Контрольный опыт проводили в дистиллиро-



ванной воде. Проводили 3 параллельных опыта с использованием 50 шт. тест-семян в каждом. Результаты прорастания тест-семян фиксировали каждые 60 мин в течение 36 часов.

Фитотоксический показатель (ФТП, %) рассчитывали как  $\text{ФТП} = (V_1 - V_2/V_1) \cdot 100$ , где  $V_1$  и  $V_2$  – количество проросших тест-семян в контрольном опыте и в модифицированной среде (шт.) в одинаковый период времени. Уровень фитотоксичности почвогрунта оценивали по стандартной шкале показателей: фитотоксичность отсутствует, если разница между количеством проросших тест-семян в модифицированной среде и контроле не превышает 10%; слабая фитотоксичность, если разница составляет 10–30%; средняя фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается на 30–50%; высокая фитотоксичность – всхожесть тест-семян снижается более чем на 50%.

### Результаты и их обсуждение

#### Свойства композитов крахмала с поливиниловым спиртом

Выбранные для исследования образцы пленочных композитов были визуально однородные и достаточно гибкие. Композиты отличаются составом (за исключением пластифицирующей компоненты  $\text{АспК} \cdot \text{НСI} + \text{Гл} + \text{H}_2\text{O}$ , содержание которой мало варьируется), физико-механическими и физико-химическими свойствами (см. табл. 1).

Содержание Кр в пленке состава I практически в два раза больше по сравнению с ПВС. Содержание Кр и ПВС в пленке состава II одинаковое, но количество Кр в 1.6 раз больше количества этого компонента в пленке состава I, а количество ПВС меньше в 1.3 раза. Пленочные образцы обоих составов характеризуются удовлетворительной сорбционной способностью к парам воды, однако наибольшей степенью сорбции обладают композитные пленки состава II с большим содержанием Кр. Воздушно-сухие и влажные (сорбировавшие пары воды) пленки показывают свойства вязкоупругих материалов: на зависимости  $\sigma = f(\epsilon)$  при одноосном растяжении имеется участок упругой деформации, величина которой изменяется в диапазоне 10–15%, и пластического течения (рис. 1).

При этом воздушно-сухие образцы пленок составов I и II при близких значениях разрывной прочности ( $\sigma$ ) отличаются относительным удлинением при разрыве и модулем Юнга: наибольшие значения  $\epsilon$  зафиксированы для пленки состава I, а  $E$  – для пленки состава II [24]. Для сорбированных паров воды образцов отмечается повышение физико-механических свойств: зна-

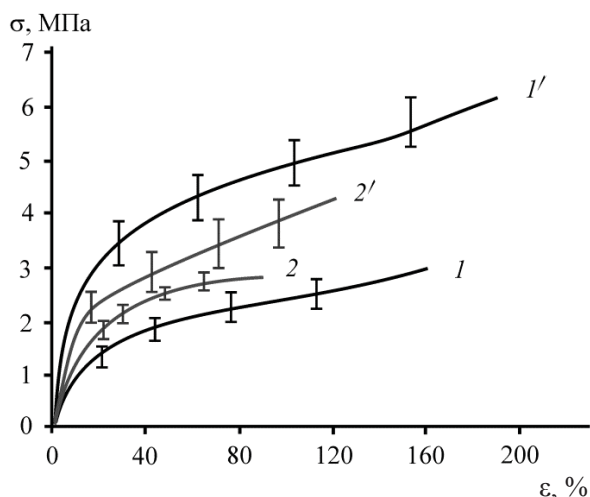


Рис. 1. Зависимость «нагрузка – удлинение» композитных пленок состава I (1, 1') и II (2, 2'): исходных воздушно-сухих (1, 2) и после сорбции паров воды (1', 2') (см. табл. 1)

чения  $\sigma$  для влажных пленок составов I и II повышаются на 120 и 52% по сравнению с исходными,  $\epsilon$  – на 20 и 35%,  $E$  – на 110 и 40%. Наиболее выражено данная тенденция проявляется для пленок состава I при соотношении Кр : ПВС ~ 1 : 2. При этом упрочнение и повышение эластичности набухшего образца отчетливо фиксируется даже визуально. При отсутствии визуально видимых дефектов сканирующей электронной микроскопией выявлены неоднородности в поверхностном микрорельефе пленок обоих составов. На СЭМ-микрофотографиях отчетливо видна развитая мелкозернистая структура пленочных композитов с достаточно равномерным распределением «зерен», геометрия которых отдаленно напоминает сферическую, по поверхности образца (рис. 2 а, в). Однако видимые в электронный микроскоп границы «зерен» в большинстве случаев размыты, что указывает на частичную смешиваемость компонентов на межфазных границах. При этом морфоструктура композитов достаточно плотная, что подтверждается и результатами рентгеновской дифрактометрии, в частности достаточно высокой степенью кристалличности (см. табл. 1). Согласно [11] такая морфология свидетельствует о формировании двух фаз (аморфной, кристаллической) в структуре полимерного композита.

Поведение композитных пленок обоих составов в политермическом режиме мало отличается. По данным ДТА и ТГА в диапазоне температур до 100–120°C наблюдается дегидратация образцов. Убыль массы при этом составляет 8–10%, что согласуется с влажностью воздушно-сухих пленок (см. табл. 1). Эндотермический пик

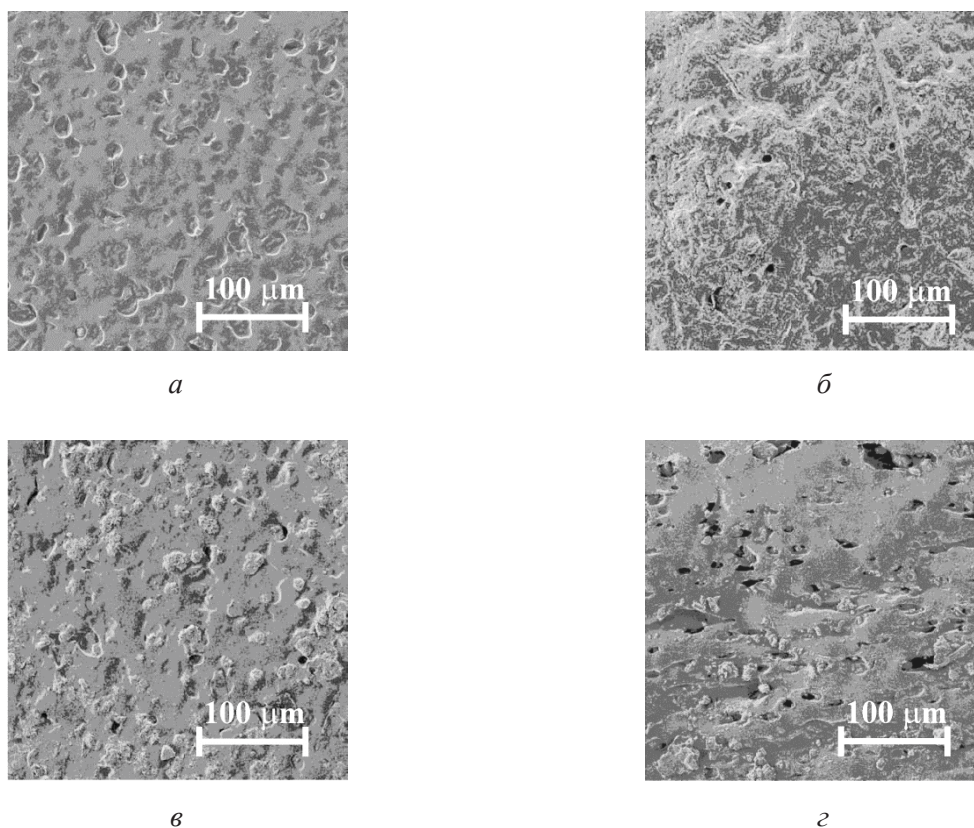


Рис. 2. СЭМ-фотографии морфологии поверхности композитных пленок состава I (а, б) и II (в, г): исходных (а, в) и после экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» в течение 30 сут (б, г)

плавления на кривых ДТА реализуется в диапазоне 120–150°C. При дальнейшем повышении температуры на процесс плавления накладывается процесс термического разложения образца. При достижении 200°C масса композита уменьшается на ~30%. В интервале 200–400°C процесс термической деструкции продолжает развиваться и при достижении 400°C убыль массы составляет ~85 мас.%. Полное термическое разрушение образца реализуется в диапазоне 400–600°C. В ИК-спектрах газообразных веществ, образующихся при термической деструкции композитов, интенсивные полосы поглощения обнаруживаются в области волновых чисел 700 и 2400 см<sup>-1</sup>, соответствующих волновым числам CO<sub>2</sub>. Таким образом, при термическом разрушении исследуемых пленочных композитов выделяется только диоксид углерода.

#### Анализ основных нормативных показателей почвогрунта

Перед исследованием деградации пленочного композита проведены оценки основных нормативных показателей почвогрунта.

Для почвогрунта «Селигер-Агро» использовали характеристики производителя. Данный

модельный почвогрунт представляет собой смесь нейтрализованного известью верхового торфа с комплексным минеральным удобрением (100–180 мг/л N, 135–255 мг/л P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 115–215 мг/л K<sub>2</sub>O). Имеет близкое к нейтральному значение pH водной вытяжки (pH = 5.5±0.5).

Образцы почвогрунта Александровского и Гусельского полигонов были отобраны в непосредственной близости от захоронения ТБО (горизонт А) и с подстилающих горных пород со дна карьеров (горизонт С). Александровский полигон (южная часть г. Саратова) представляет собой территорию бывшего карьера по добыче кварцевого песка сеноманского возраста для производства силикатного кирпича. На Гусельском полигоне (Волжский район г. Саратова) отходы складировались в отработанной части карьера по добыче глин нижнемелового возраста. Почвенный покров территории, прилегающей к полигонам ТБО, представлен южными черноземами. Образцы почвы охарактеризованы по гранулометрическому составу, кислотности, содержанию гумуса, соединений хлора (СГ, ммоль/100 г) и подвижных соединений фосфора (Р, мг/1000 г) (табл. 2).



Таблица 2

**Характеристика почвогрунта с полигонов захоронения ТБО г. Саратова и скорость деградации экспонированных в них композитных пленок**

Наименование полигона	Почвенный горизонт	рН водной вытяжки	Содержание гумуса, %	СГ, ммоль / 100 г	Р, мг / 1000 г	Скорость деградации V, %/сут		ФТП, %			
						V <sub>Н</sub>	V <sub>К</sub>	Почво-грунт*		Водная вытяжка**	
								I <sub>пг</sub>	M <sub>пг</sub>	I <sub>вв</sub>	M <sub>вв</sub>
Гусельский	А	6.7	8.7	0.18	132	4.0	~0.13	5	13	5	8
Александровский		7.4	6.7	0.17	720	4.2		3	9	6	7
Гусельский	С	7.8	0–0.45	0.19	274	4.4		–	–	–	–
Александровский		7.8		0.18	658	4.4		–	–	–	–

Примечание. \* I<sub>пг</sub> – исходный почвогрунт; M<sub>пг</sub> – почвогрунт, модифицированный продуктами деградации композитных пленок. \*\* I<sub>вв</sub> – водная вытяжка из исходного почвогрунта; M<sub>вв</sub> – водная вытяжка из модифицированного почвогрунта.

Гранулометрический анализ выполнен по классификации Н. А. Качинского. На основании полученных данных сделан вывод о том, что на территории Гусельского полигона почвы представляют собой средний суглинок крупнопылеватый и содержат большое количество глинистых частиц. Последнее может способствовать потенциальному накоплению в почвах загрязняющих веществ из-за повышенной сорбционной способности. Образцы с Александровского полигона представляют собой супесь (горизонт А) и рыхлый среднезернистый песок (горизонт С). Относительно небольшое содержание глины в этих пробах свидетельствует об их невысокой сорбционной способности.

Установлено, что рН водных вытяжек из отобранных образцов почвогрунта изменяется в небольшом интервале. Реакция среды водной вытяжки из верхней части гумусового горизонта близка к нейтральной (рН 6.7–7.4), из нижней – подщелачивается (рН 7.8).

Определение содержания гумуса в пробах проводилось согласно [25]. Содержание органического вещества в образцах почвогрунта горизонта А составляет 6.7–8.7% при значениях, характерных для южных черноземов восточной части Европы 4–7%. Это позволяет отнести данные образцы к среднегумусным. Наилучшей плодородностью обладает почвогрунт рядом с Гусельским полигоном (образец почвы отобран на сельскохозяйственном поле). В образцах, отобранных со дна карьеров, предназначенных для складирования отходов, гумуса практически не обнаружено (0–0.45%).

Количественное содержание различных соединений хлора во всех образцах почвогрунта практически одинаковое. Содержание подвижных соединений фосфора варьируется

в широком диапазоне, показывая относительно близкие значения данного показателя в пределах отдельного полигона ТБО.

**Деградация пленочных композитов в почвогрунте**

На первом этапе исследовали деградацию композитных пленок в модельной почвенной среде – почвогрунте «Селигер-Агро». Внешний вид пленок в ходе разрушения при экспозиции в почвогрунте показан на рис. 3, динамика уменьшения массы – на рис. 4, а. В процессе выдерживания в почвогрунте плёнки темнеют, приобретают дефекты в виде неровных краев и других деформаций, в конечном счете – теряют целостность и фрагментируются. Характер визуального разрушения и кривых уменьшения массы для обоих образцов композитов

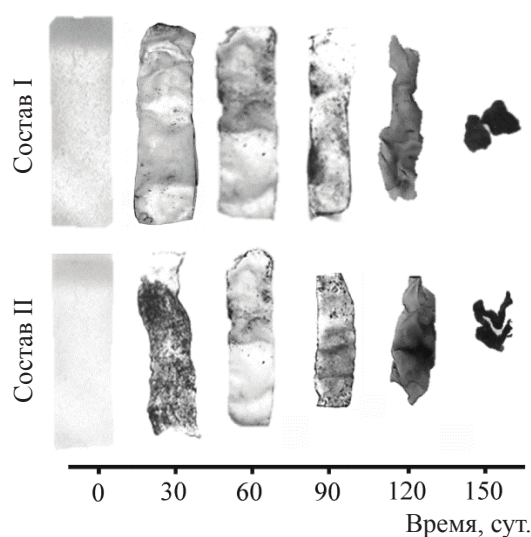


Рис. 3. Внешний вид исходных композитных пленок и в процессе экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» при 20±2°C



практически идентичен, однако разрушение пленки состава II происходит более активно. Через 30 сут потеря массы пленки состава I составила всего лишь ~30%, а пленки состава II – ~45%, через 120 сут – ~70% и ~90% соответственно. Для проведения дальнейших экспериментов использовали композиты состава I – с меньшей скоростью разрушения в модельной почвенной среде.

Кинетика потери массы и внешний вид композитных пленок состава I в процессе их выдерживания в образцах почвогрунта с полигонов ТБО г. Саратова представлены на рис. 4, б и рис. 5. Как видно, характер зависимости уменьшения массы композитных пленок во всех образцах почвогрунта идентичен. Небольшие различия наблюдаются лишь в динамике убыли массы и, соответственно, в скорости деградации пленок в течение первых ~30 сут их выдерживания в почвенной среде.

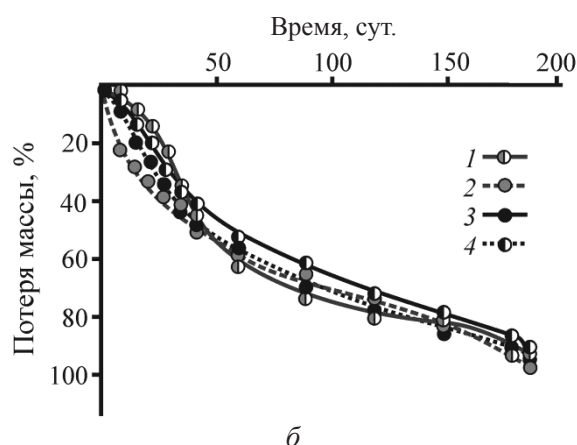
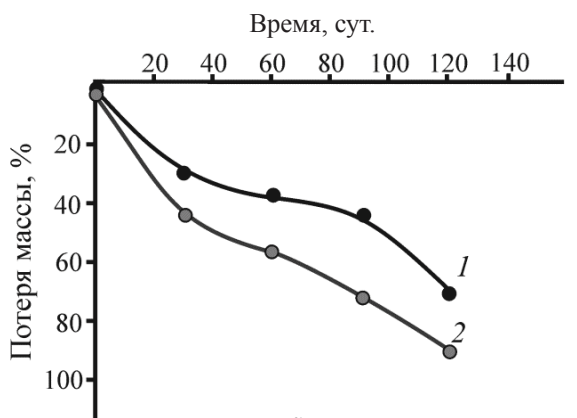


Рис. 4. Кинетика уменьшения массы: а – композитных пленок состава I (1) и II (2) при экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро»; б – композитных пленок состава I при экспозиции в образцах почвогрунта с Гусельского (1, 2) и Александровского полигона ТБО (3, 4), почвенный горизонт А (1, 3) и С (2, 4)

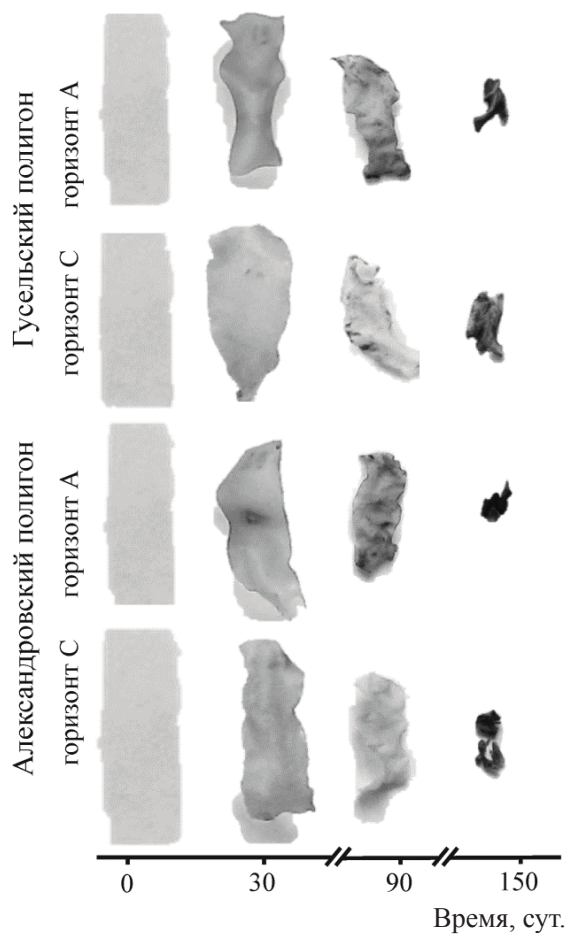


Рис. 5. Внешний вид исходных композитных пленок состава I в процессе экспозиции в образцах почвогрунта с полигонов ТБО г. Саратова при  $20 \pm 2^\circ\text{C}$

Наибольшая скорость ( $V_H = 4.4 \text{ \%}/\text{сут}$ ) разрушения композитов на начальном этапе экспозиции зафиксирована в образцах почвогрунта, отобранных из горизонта С на Гусельском и Александровском полигонах (см. табл. 2, рис. 5). Для этих же образцов почвы характерно наибольшее значение рН водной вытяжки и меньшее содержание гумуса. Через 100–120 сут выдерживания скорость деградации пленочного материала во всех образцах почвогрунта приблизительно одинаковая ( $V_K \sim 0.13 \text{ \%}/\text{сут}$ ). Практически такой же характер изменения скорости деградации композитов реализуется и в условиях экспозиции в модельном почвогрунте «Селигер-Агро».

Максимальная разрушаемость композитных пленок в почвогрунте с полигонов ТБО реализуется в течение первых 30 сут экспозиции. При этом потеря массы пленок составляет ~30–40% от исходной. Затем наблюдается менее интенсивная фаза деградации и скорость убыли массы пленок несколько снижается. На 100–120-е сут



эксперимента пленки разрушаются на ~70–80%. Полное (100%-ное) разрушение пленочных образцов наступает через ~180–185 сут инкубирования в почвенной среде, что соответствует стандарту EN13432 [22] для биodeградации пластика в стандартных компостных условиях. При просеивании почвогрунта через сито с диаметром отверстий ~0.5–1 мм фрагментированные участки пленки не обнаруживаются.

Для образцов пленочных композитов, подвергшихся деградации, наблюдается сглаживание поверхностного рельефа с появлением пор и пустот различного диаметра (рис. 2, б, в), существенное снижение физико-механических характеристик и повышение степени кристалличности (см. табл. 1). Например, через 30 сут экспозиции в почвогрунте «Селигер-Агро» степень кристалличности пленки состава I увеличилась в 1.6 раз по сравнению с исходной. На рентгеновских дифрактограммах исходного пленочного композита состава I на фоне аморфного гало обнаруживаются диффузные максимумы при углах  $2\Theta = 11.0, 20.0, 20.4, 21.5$  град. На дифрактограмме частично деградировавшего образца рефлекс при  $2\Theta = 11.0$  град смещается в область 12.3 град, рефлексы при углах  $2\Theta = 20.0$  и  $20.4$  град объединяются в один при  $2\Theta = 19.6$  град. Появляются также новые рефлексы при углах  $2\Theta = 29.2$  и  $35.0$  град. Наблюдается и уменьшение межплоскостного расстояния. Таким образом, при экспозиции в почвогрунте кристаллическая и аморфная фазы полимерного композита разрушаются неравномерно, более активно разрушается аморфная фаза полимера.

Согласно [26–28] основные рефлексы на дифрактограммах, характерные для нативного картофельного Кр, реализуются при углах  $2\Theta = 17.0–17.4$  град (наиболее выраженный), ~15.0, 19.5–20 и 22.1–22.4 град (менее выраженные слабые рефлексы). Для ПВС характерно наличие основного кристаллического пика при  $2\Theta = 19.3–22.8$  град с орторомбической элементарной ячейкой и незначительного аморфного гало в районе  $2\Theta \sim 11$  и 40 град [29–31]. Учитывая литературные данные, собственные эксперименты по оценке морфоструктурных особенностей деградируемых композитов и принимая во внимание более высокую степень кристалличности исходного образца ПВС по сравнению с Кр, а также более высокую способность к деградации аморфной фазы полимера, можно предположить следующее. Аморфная (неупорядоченная) фаза исследованного в работе пленочного композита представлена в большей степени крахмалсодержащей составляющей. Именно ее фрагменты и

подвергаются деградации на начальном этапе экспозиции пленки в почвенной среде. Как правило, наиболее обогащенными крахмалом являются поверхностные слои полимерной пленки [11]. В частично разрушенном образце преобладающая кристаллическая (упорядоченная) фаза представлена в основном фрагментами ПВС. Это приводит к замедлению скорости деградации композита на более поздних сроках (более 30 сут) его экспозиции в почвогрунте.

#### **Биотестирование почвогрунта после экспозиции пленочных композитов**

Существует большое количество методов определения степени загрязненности окружающей среды, среди которых наиболее распространено биотестирование анализируемого объекта. Метод биотестирования основан на ответной реакции живых организмов на негативное воздействие загрязняющих веществ и способен давать достоверную информацию о степени чистоты компонентов окружающей среды, в том числе о фитотоксичности почв. Поэтому на следующем этапе проведены оценки фитотоксичности почвогрунта после 100%-ной деградации в нем пленочного композита на основе Кр и ПВС на примере пленки состава I.

Биотестирование проб водных вытяжек из исходного модельного почвогрунта «Селигер-Агро» и модифицированного продуктами разрушения композитных пленок показало, что прорастание семян кресс-салата начинается через 12 ч от начала эксперимента (рис. 6, а), пшеницы и розового редиса – через 24 ч (рис. 6 б, в). В том же временном диапазоне начинается прорастание тест-семян в дистиллированной воде. Через ~34–35 ч экспозиции количество проросших семян во всех опытах (вытяжки из исходного и модифицированного почвогрунта, контроль) достигает максимального значения. Рассчитанный показатель фитотоксичности исходного и модифицированного почвогрунта составляет ФТП = 14 и 13%, контрольной среды – 10%. Это позволяет отнести модифицированный почвогрунт «Селигер-Агро» к почвенному субстрату со слабой фитотоксичностью.

Биотестирование исходных и модифицированных почвогрунтов с Гусельского и Александровского полигонов ТБО, а также их водных вытяжек проводили на примере розового редиса. Начальная фаза прорастания тест-семян в данных условиях наблюдается через ~13–15 ч инкубирования. Через ~22–24 ч количество проросших семян во всех системах достигает ~50%. Максимальное количество проросших семян наблюдается через 58–59 ч от начала



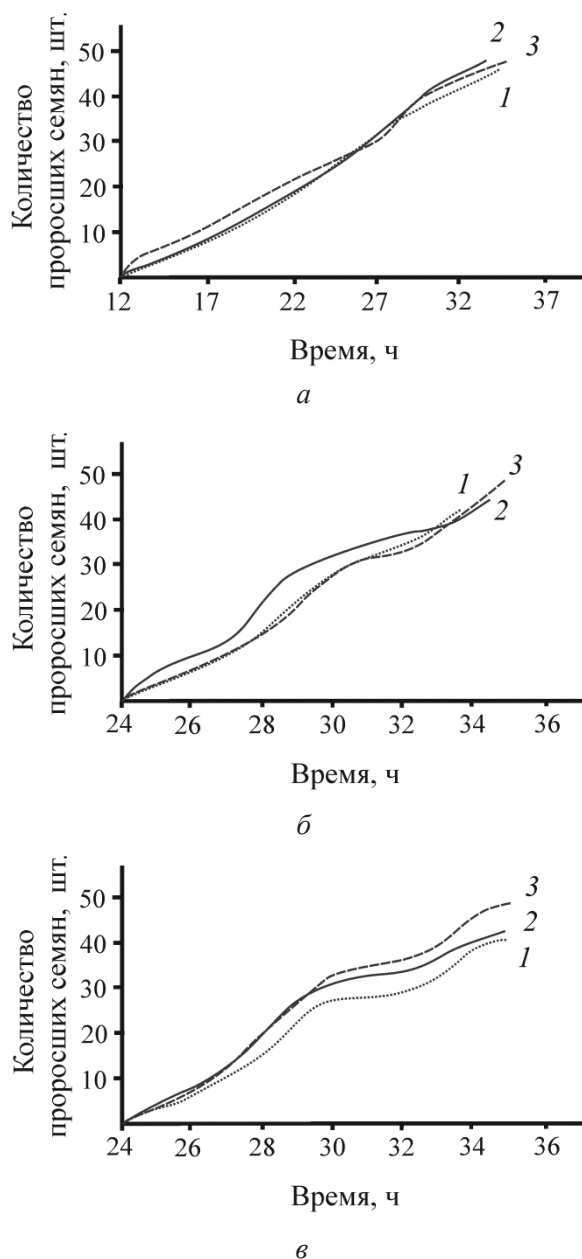


Рис. 6. Кинетика прорастания тест-семян кресс-салата *Lepidium sativum* (а), пшеницы *Triticum aestivum* (б) и розового редиса *Raphanus sativus* (в) в водных вытяжках из исходного почвогрунта «Селигер-Агро» (1), модифицированного продуктами деградации композиционных пленок состава I (2) и в дистиллированной воде (контроль) (3)

проведения эксперимента. Характер временной зависимости прорастания тест-семян розового редиса в данных почвогрунтах и их водных вытяжках аналогичен кинетике прорастания тест-семян в водных вытяжках из почвогрунта «Селигер-Агро». Значения ФТП представлены в табл. 2. Показатель ФТП модифицированного продуктами деградации почвогрунта Гусельского

полигона ТБО совпадает со значением ФТП модифицированного почвогрунта «Селигер-Агро». Фитотоксический эффект других исследуемых субстратов еще менее выражен. Полученные значения ФТП не показывают статистически значимых различий относительно этого показателя для контрольной среды. Таким образом, исходные почвогрунты с полигонов захоронения ТБО, модифицированный почвогрунт Александровского полигона, водные вытяжки из исходных и модифицированных почвогрунтов являются экологически чистыми. Обращает внимание, что значение ФТП исходных почвогрунтов ниже значения этого показателя для модельного почвогрунта «Селигер-Агро».

В целом полученные результаты позволяют констатировать, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами деградации пленочного композита на основе Кр и ПВХ является незначительной, разница во всхожести тест-семян в модифицированных почвенных субстратах и их водных вытяжках в сравнении с контролем не существенная.

#### Заключение

Получены образцы композитных пленок на основе смеси Кр с ПВХ, проанализированы их сорбционные, физико-механические и термические свойства. Сравнительная оценка физико-механических свойств исходных и сорбирующих парь воды образцов показала, что во всех случаях термодформационные кривые являются типичными для псевдопластичных материалов. При этом прочность и эластичность набухших пленок существенно выше исходных. В целом воздушно-сухие пленки и сорбирующие пары воды характеризуются удовлетворительными физико-механическими свойствами и могут рассматриваться в качестве перспективных упаковочных материалов для пищевой промышленности. ИК-спектры газообразных веществ, образующихся при термическом разложении образца композита, свидетельствуют о выделении диоксида углерода.

Установлено, что композитные пленки активно разрушаются при экспозиции в лабораторной почвенной микросистеме. Время полной деградации пленок составляет ~180–185 сут и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным биоразлагаемым материалам. Экспозиция пленок в почвогрунте сопровождается снижением их физико-механических характеристик и повышением степени кристалличности, что свидетельствует о неравномерном разрушении аморфной и кристаллической фазы



полимерной системы. Методом СЭМ визуализированы образующиеся в процессе деградации дефекты в виде пор различного диаметра, вплоть до разрушения сплошности материала. Прямой связи между разрушаемостью композитных пленок и характеристиками образцов почвогрунта не выявлено.

Результаты биотестирования показали, что фитотоксичность почвогрунта с продуктами разрушения пленочного композита является незначительной: наибольшее значение ФТП составляет 13–14% и превышает контроль всего лишь на 3–4%. Таким образом, модифицированный почвогрунт соответствует норме безопасности для растительных организмов. Это свидетельствует о том, что утилизация данных композитных пленок в почвенной среде не будет вызывать антропогенного загрязнения окружающей природной среды.

### Список литературы

1. Прудникова С. В., Виноградова О. Н., Трусова М. Ю. Особенности бактериальной биодеградации полигидроксиалканоатов разной химической структуры в почве // Докл. АН. 2017. Т. 473, № 2. С. 229–232.
2. Vinogradova O. N., Syrvacheva D. A. Laboratory research of degradation of polyhydroxyalkanoates of different chemical structure in soil // J. Siberian Federal University. Biology. 2015. Vol. 8, № 2. P. 210–219.
3. Билибин А. Ю., Зорин И. М. Деструкция полимеров, ее роль в природе и современных медицинских технологиях // Успехи химии. 2006. Т. 75, № 2. С. 1515–165.
4. Kiselev E. G., Shishatsky O. N., Sinskey A. J. Technical and technological foundation of the production of degradable polyhydroxyalkanoates // J. Siberian Federal University. Biology. 2012. Vol. 5, № 3. P. 300–310.
5. Балов А. В., Аштина О. Мировой рынок биополимеров // The Chemical Journal. 2012. March. P. 48–53. URL: [http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2012\\_3\\_48-54\\_conjectura.pdf](http://tcj.ru/wp-content/uploads/2013/12/2012_3_48-54_conjectura.pdf) (дата обращения: 12.12.2017).
6. Суворова А. И., Тюкова И. С., Смирнова Е. А., Тымчишина Н. М. Реологические свойства смесей тройного сополиамида 6/66/610 с хитозаном // ЖПХ. 2005. Т. 78, вып. 6. С. 989–992.
7. Роговина С. З., Грачев А. В., Алексанян К. В., Прут Э. В. Исследование термостабильности смесей на основе синтетических полимеров и природных полисахаридов // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 45–50.
8. Смирнов В. Ф., Мочалова А. Е., Смирнова О. Н., Захарова Е. А., Кряжев Д. В., Смирнова Л. А. Деструкция микромицетами композиционных материалов на основе природных и синтетических полимеров // Поволж. экол. журн. 2011. № 4. С. 537–541.
9. Пантюхов П. В., Монахова Т. В., Попов А. А., Русанова С. Н. Композиционные материалы на основе полиэтилена и лигноцеллюлозных наполнителей. Структура и свойства // Вест. Казан. технол. ун-та. 2012. № 13. С. 177–182.
10. Тер-Акопов С. Г., Гусев А. А., Бальбин Д. В. Современное состояние, проблемы и тенденции развития отрасли производства биополимерных лигнинсодержащих материалов // Вест. Тамб. ун-та. Сер. Естественные и технические науки. 2013. Т. 18, вып. 5. С. 2940–2945.
11. Суворова А. И., Тюкова И. С., Труфанова Е. И. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе крахмала // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 5. С. 494–504.
12. Molavi H. A review on biodegradable starch based film // J. Microbiol., Biotechnol. Food Sci. 2015. Vol. 4, № 5. P. 456–459.
13. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников / под ред. Ю. Лонг; пер. с англ. СПб.: Науч. основы и технол., 2013. 464 с.
14. Базунова М. В., Прочухан Ю. А. Способы утилизации отходов полимеров // Вестн. Башкир. ун-та. 2008. Т. 13, № 4. С. 875–885.
15. Park H. R. Properties of starch/PVA blend films containing citric acid as additive // J. Polym. Environ. 2005. Vol. 13, № 4. P. 375–382.
16. Tudorachi N. Testing of polyvinyl alcohol and starch mixtures as biodegradable polymeric materials // Polym. Test. 2000. Vol. 19, № 7. P. 785–799.
17. Aydin A. A., Ilberg V. Effect of different polyol-based plasticizers on thermal properties of polyvinyl alcohol : starch blends // Carbohydr. Polym. 2016. Vol. 136. P. 441–448.
18. Bel Sol González-Forte L., Pardini O.R., Amalvy J. I. Starch / polyvinyl alcohol blends containing polyurethane as plasticizer // J. Compos. Biodegrad. Polym. 2016. Vol. 4, № 1. P. 2–10.
19. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б. О возможности получения биоразлагаемых композиционных материалов на основе крахмала и L-аспарагиновой кислоты // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине – 2015 : материалы Всерос. шк.-семинара. Саратов : Саратов. источник, 2015. С. 196–198.
20. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б. О возможности получения биоразрушаемых упаковочных материалов на основе крахмала и L-аспарагиновой кислоты // Пищевые технологии и биотехнологии – 2016 : сб. науч. тр. XV Междунар. конф. молодых ученых. Казань : Бриг, 2015. С. 331–333.
21. Папкина В. Ю., Перепонова Е. А., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б. Биоразлагаемая крахмалсодержащая ненаполненная матрица // Физикохимия процессов переработки полимеров : сб. науч. тр. VI Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Иваново : Иван. изд. дом, 2016. С. 144.
22. EN 13432: 2000 Packaging – Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation – Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging [ГОСТ Р 54530-2011. Ресурсосбережение. Упаковка. Требования, критерии и схема утилизации упаковки посредством компостирования и биологического разложения (введ. впервые с 01.01.2013)]. М. : Стандартинформ, 2014. 18 с.]



23. OECD, Test No 208:2006, IDT – Terrestrial Plant Test – Seedling Emergence and Seedling Growth Test [ГОСТ 33061-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения : тест на всхожесть семян и развитие проростков (введ. впервые с 01.08.2015). М. : Стандартинформ, 2015. 20 с.].
24. Папкина В. Ю., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б. Физико-механические свойства пленок на основе крахмала *L*-аспарагиновой кислоты // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии : междуз. сб. науч. тр. XI Всерос. конф. молодых ученых с междунар. участием. Саратов : Саратов. источник, 2016. С. 88–90.
25. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. Взамен ГОСТ 26213-84с 01.07.1993. М. : Изд-во стандартов, 1993. 6 с.
26. Винокуров А. Ю., Коптелова Е. К., Лукин Н. Д., Канарский А. В., Водяшкин А. А., Заболотский А. И. Морфологические, структурные и реологические свойства катионированного в водной суспензии крахмала // Вестн. технол. ун-та. 2015. Т. 18, № 19. С. 135–140.
27. Бутрим С. М., Бильдюкевич Т. Д., Бутрим Н. С., Юркинович Т. Л. Окисление картофельного крахмала в системе оксид азота (IV) – индифферентный растворитель // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51, вып. 2. С. 73–77.
28. Голуб Н. В., Костерова Р. И., Алиновская В. А., Беляев С. А., Юркинович Т. Л. Получение, структура и свойства гидрогелей фосфатов крахмала // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2008. № 3. С. 29–33.
29. Просанов И. Ю., Булина Н. В., Герасимов К. Б. Комплексы поливинилового спирта с нерастворимыми неорганическими соединениями // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 10. С. 2016–2019.
30. Мусская О. Н., Кулак А. И., Крутько В. К., Уласевич С. А., Лесникович Л. А., Суходуб Л. Ф. Пленочные композиционные материалы на основе гидроксипатита и поливинилового спирта // J. Nano-Electron. Phys. 2015. Vol. 7, № 1. P. 01022-1–01022-5.
31. Чихачева И. П., Зубов В. П., Кузьмичева Г. М., Кубракова И. В., Тороченова Е. С., Пуряева Т. П. Влияние микроволнового излучения на фазовое состояние и свойства поливинилового спирта // Химия и хим. технология. 2010. Т. 53, вып. 3. С. 93–97.

### Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol

V. Yu. Papkina, O. N. Malinkina, A. B. Shipovskaya, L. V. Grebenyuk, M. V. Stepanov

Victoria Yu. Papkina, ORCID 0000-0002-4520-1733, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Papkina.Vika@yandex.ru

Olga N. Malinkina, ORCID0000-0002-4912-1036, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Olga-Malinkina@yandex.ru

Anna B. Shipovskaya, ORCID 0000-0003-1916-4067, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ShipovskayaAB@yandex.ru

Lyudmila V. Grebenyuk, ORCID 0000-0003-3207-3127, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Grebenuk2@yandex.ru

Michail V. Stepanov, ORCID 0000-0002-4930-625X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, StepanovMV\_69@mail.ru

Composite films were obtained from a mixture of starch, polyvinyl alcohol, and a plasticizing additive based on aspartic acid. The surface morphology, structural features of the composites, and their behavior in a polythermic mode were studied by scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, IR spectroscopy, differential thermal and thermogravimetric analysis. Only carbon dioxide was detected in the gaseous products of thermal decomposition of the samples. The sorption and physico-mechanical properties of our composite films were analyzed. Both air-dry and wet films show the properties of viscoelastic materials with satisfactory mechanical properties and can be considered as promising packaging materials. *In vitro* degradation of our composites was studied in microecosystems by using commercial Soiliger-Agro™ soils and the soil from the Saratov municipal rubbish landfills. It has revealed that the composite films were completely destroyed within 180–185 days of exposure, which meets modern requirements for biodegradable materials. No correlation between the destruction dynamics of our composites and the soil properties was found. The soils after composite degradation were biotested by using cress-salad, wheat and radish seeds. The phytotoxicity of the soils with the composite degradation products corresponded to the safety standard for plant organisms.

**Key words:** starch, polyvinyl alcohol, film composite, properties, degradation, soil, biotest, phytotoxicity.

#### Образец для цитирования:

Папкина В. Ю., Малинкина О. Н., Шиповская А. Б., Гребенюк Л. В., Степанов М. В. Свойства, деградация в почвогрунте и фитотоксичность композитов крахмала с поливиниловым спиртом // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 25–35. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.

#### Cite this article as:

Papkina V. Yu., Malinkina O. N., Shipovskaya A. B., Grebenyuk L. V., Stepanov M. V. Properties, Soil Degradation and Fitotoxicity of Starch Composites with Polyvinyl Alcohol. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 25–35 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-25-35.



УДК [691.175.5/8+533.583]:665.61

## ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ СБОРА НЕФТЕПРОДУКТОВ С ПОВЕРХНОСТИ ВОДОЁМОВ: ОБЗОР АНГЛОЯЗЫЧНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЗА 2000–2017 гг. (ЧАСТЬ 1)

Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «АКРИПОЛ», Саратов, bta@acropol.ru

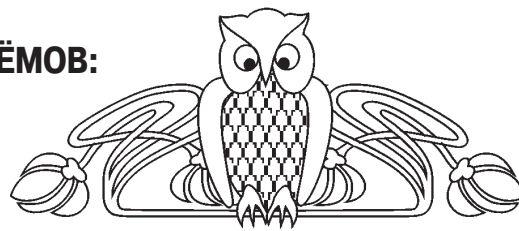
Шмаков Сергей Львович, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shmakovsl@info.sgu.ru

Проведён поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, пригодных для сбора разлитых нефтепродуктов с поверхности водоёмов. Выделены три наиболее многочисленных класса полимерных сорбционных материалов (целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки), даны характеристики предлагаемых нефтесорбентов. Оценена перспективность применения сорбентов указанных классов для очистки поверхностей водоёмов от нефтяных разливов.

**Ключевые слова:** полимер, сорбент, нефть, целлюлоза, акрилаты, каучуки синтетические.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, они не только приводят к потере энергоносителей, но и сильно загрязняют морскую воду [1]. Исследования и разработки по ликвидации последствий нефтяных аварий включают большое число экспериментов по оценке эффективности и экономичности различных методов защиты и очистки морской воды. Одним из наиболее важных средств ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. В англоязычной литературе имеется ряд обзоров [1–4] по ликвидации нефтяных плёнок с использованием различных сорбционных материалов, таких как природные органические, неорганические и синтетические сорбенты. Обсуждаются их характеристики: нефтесорбционная ёмкость, скорость сорбции (абсорбции) нефти, удержание нефти, восстановление сорбированной нефти и повторное использование сорбента. Делается вывод, что сорбенты из органических продуктов обладают большим потенциалом, чем коммерческие



синтетические сорбенты благодаря своей способности к биоразложению, экологичности и доступности.

Сбор и анализ англоязычной литературы позволили установить, что наибольшее число работ за последние десятилетия посвящено нефтесорбентам трёх классов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки. В связи с этим задачей первой части настоящего обзора является рассмотрение указанных классов полимерных материалов для сорбции нефти с поверхности водоёмов. Во второй части обзора будут собраны остальные нефтесорбционные материалы.

### Целлюлозные материалы

В статье [5] изучали абсорбционные свойства коммерческого целлюлозного материала из обработанной древесины (20 меш, плотность 0,11 г/л). Абсорбцию оценивали на различных типах нефтепродуктов, как в сырой, так и в сухой среде. Абсорбционная ёмкость материала составила 2,5–5 г/г, причём наивысшее значение (5 г/г) наблюдалось для иранской тяжёлой сырой нефти.

Гидрофобное хлопковое волокно, полученное ацилированием целлюлозы жирными кислотами под микроволновым излучением, имеет высокое селективное сродство к растительным и минеральным маслам, топливу и бензину в водной среде [6]. Сорбционная ёмкость после дренирования составляла порядка 20 г/г. Сорбенты рециклируемы после выжимания, и их сорбционная ёмкость при этом, уменьшаясь, достигает постоянного значения (~ 12 г/г). Кроме того, они биodeградируемы.

Авторы [7] изучали нефтесорбционные свойства волокна натурального капока (*Ceibapentandra*), а также возможность повторного использования рыхлых (естественное состояние) и плотно упакованных сборок капока для удаления различных типов нефти. Сорбционная ёмкость упакованныхборок капока существенно зависела от плотности упаковки. Так, при плотности упаковки 0,02 г/см<sup>3</sup> она составляла 36, 43 и 45 г/г для дизельного топлива, нефтепродуктов ASW46 и HD40 соответственно. Эти значения умень-



шались до 7,9, 8,1 и 8,6 г/г при росте плотности до 0,09 г/см<sup>3</sup>. Когда насыщенный нефтью капок дренировали, он проявлял высокую удерживающую способность: после 1 ч терялось менее 8% поглощённого дизельного топлива и нефтепродукта HD40 и 12% поглощённого нефтепродукта AWS46. Сборки капока имели более высокую селективность сорбции по нефти, чем по воде; нефть, пролитая на воду, может быть полностью удалена с помощью этого сорбента. После четырёхкратного использования сборка капока с плотностью упаковки 0,02 г/см<sup>3</sup> теряла только 30% от начальной сорбционной ёмкости, причём эта потеря была намного ниже при более высоких плотностях упаковки. Гидрофобно-олеофильные характеристики волокна капока обуславливаются его восковидной поверхностью, в то время как большие поры способствуют хорошему нефтепоглощению и нефтеудержанию.

Малазийский капок изучался в работе [8], оценивались его нефтесорбционная ёмкость, удерживающая способность, стабильность удержания и возможность повторного использования. Более высокая плотность упаковки (0,08 г/см<sup>3</sup>) показала более низкую сорбционную ёмкость, но более высокий процент динамического удержания нефти, при этом только 1% нефти выливалось из дренируемой испытательной ячейки. Капок оставался стабильным после 15 циклов повторного использования, сорбционная ёмкость снижалась только на 30%. Устойчивость к удержанию нефти при плотности упаковки 0,08 г/см<sup>3</sup> была высокой, при этом более 90% дизельного топлива и использованного моторного масла сохранялось после горизонтального встряхивания. После 8-часовой обработки хлороформом и щёлочью наблюдалось снижение сорбции на 2,1 и 26,3% по сравнению с сырым капоком. Жёсткая полая структура после обработки щёлочью превращалась в сплюснутую, а после обработки хлороформом заметных структурных различий не наблюдалось. Малазийский капок оказался эффективным натуральным нефтесорбентом благодаря высокой сорбции, удерживающей способности и стабильности при длительном использовании.

Для обработки капкового волокна перед сорбцией нефти использовались различные растворители (растворы HCl, NaOH, NaClO<sub>2</sub> и хлороформ) [9]. Кроме хлороформа, обработанные другими растворителями волокна показали улучшение сорбции. Так, максимальная сорбция обработанного раствором NaClO<sub>2</sub> волокна капока составила 35,5, 51,8, 34,8 и 25,2 г/г для толуола, хлороформа, *n*-гексана и ксилола соответствен-

но. Обработанное волокно капока отличается также рециклируемостью, подходя для очистки разливов нефти. Волокно капока покрывали полибутилметакрилатом (ПБМА) и золь-гель методом внедряли гидрофобные частицы диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>). Исследовали его сорбционную ёмкость, скорость нефтепоглощения и повторное использование для чистой нефти и смеси нефть/вода [10]. Полученное волокно показало более высокую нефтесорбционную ёмкость в смесях нефть/вода. Если сорбционная ёмкость сырого волокна капока для *n*-гексана, толуола, хлороформа, бензина, дизельного топлива и соевого масла равна 22,8, 30,4, 41,9, 34,1, 38,1 и 49,1 г/г соответственно, то модифицированного волокна – 41,8, 56, 85,5, 50,5, 54,2 и 59,8 г/г соответственно. Покрытое волокно могло повторно использоваться восемь раз, выказывало быстрое поглощение нефти и высокую плавучесть при удалении нефти из морской воды. Абсорбированная нефть легко рекуперировалась простой вакуумной фильтрацией.

На предмет удаления отработанной нефти, очистки и ликвидации разливов нефти изучались также низкосортные хлопковые волокна [11]. Рыхлые хлопчатобумажные волокна низкого качества имели нефтесорбционную ёмкость 22,5 г/г. Сорбированная нефть удаляется механическим сжатием, и сорбент может неоднократно использоваться. Удерживающая способность рыхлых волокон высокая, и можно не опасаться просачивания из них сорбированной нефти.

Авторы [12] получали высокопористые наноцеллюлозные аэрогели вакуумной сублимационной сушкой микрофибрированных целлюлозных гидрогелей. Функционализацией нативных целлюлозных наночастиц аэрогеля с помощью гидрофобного и олеофильного покрытия (диоксид титана) изготавливали селективно поглощающий нефть материал, плавающий на воде. Из-за низкой плотности и способности абсорбировать неполярные жидкости и нефти, набухая до почти всего первоначального объёма, поверхностно-модифицированные аэрогели позволяют собирать органические загрязнители с поверхности воды. Их можно повторно использовать после промывки, рециркуляции или прокаливания. Целлюлоза возобновляема, а диоксид титана экологически безопасен, что немаловажно.

Ещё одним видом целлюлозных материалов являются древесные волокна. В статье [13] их использовали для обработки имитированных разливов нефти. Сухие отбеленные крафт-волокна мягкой древесины показали наивысшую сорбционную ёмкость (6 г/г) по сравнению с отбеленны-



ми крафт-волокнами твёрдых пород и волокнами из хемитермомеханически обработанной пульпы мягких пород (ХТМП). Очистка ХТМП-волокон снижала их нефтепоглощение. Когда волокна до контакта с нефтью пропитывали водой, способность немодифицированных крафт-волокон сорбировать нефть заметно уменьшалась. Влажные ХТМП-волокна были более эффективными, чем влажные крафт-волокна. Предварительное осаждение лигнина на поверхность отбеленных крафт-волокон улучшало их способность сорбировать нефть во влажном состоянии. Лучшая нефтесорбция во влажном состоянии была достигнута путём предварительной обработки крафт-волокон гидрофобным проклеивающим агентом (алкенилсукциновым ангидридом). Результаты показывают, что целлюлозные волокна могут быть использованы для сорбции нефти даже в условиях повышенной влажности.

В работе [14] изучали сорбцию нефти «сырым» хлопком сорта *Micronaire 3.1*, являющимся биоразлагаемым сорбентом. Сорбционная ёмкость такого хлопка посырой нефти составила 35,83 г/г, что значительно выше, чем для обычного хлопка. По сравнению с синтетическими сорбентами «сырой» хлопок с высокой сорбционной ёмкостью к сырой нефти и выигрышными экологическими характеристиками является экологически чистым сорбентом для очистки разливов нефти.

Хлопковые волокна также карбонизируют (карбонизированные хлопковые волокна, КХВ), получая полую трубчатую структуру [15]. КХВ-400 показал наивысшую нефтесорбционную ёмкость, он сорбировал до 32–77 г/г чистой нефти и органических растворителей, что на 27–126% выше по сравнению с простым хлопковым волокном. Испытания на рециклируемость, селективность сорбции и плавучесть показали, что КХВ-400 намного превосходит хлопковое волокно в чистых нефтяных средах и эмульсиях. Благодаря своим многомасштабным пористым структурам, супергидрофобности и суперолеофильности КХВ выступают как недорогие и эффективные сорбенты для очистки разливов нефти.

Предметом обзора [16] служит наноцеллюлоза – новое семейство перспективных целлюлозных материалов с шириной целлюлозных фибрилл в нанометровом диапазоне (2–100 нм). Получаемые из наноцеллюлозы аэрогели сочетают в себе ценные качества: высокую пористость, большую площадь поверхности и низкую плотность, в комбинации с преимуществами природной целлюлозы: хорошими механическими свойствами, обильностью источников, естествен-

ной возобновляемостью, биоразлагаемостью и простотой модификации поверхности. Поэтому аэрогели на основе наноцеллюлозы после гидрофобной модификации или карбонизации являются ценными «зелёными» нефтесорбентами. Обзор освещает современное состояние физикохимии сорбентов нефти типа аэрогелей из наноцеллюлозы, включая аэрогели на основе гидрофобизированной нанофибриллированной целлюлозы (НФЦ), гидрофобной бактериальной целлюлозы (БЦ) и углеродные аэрогели, полученные пиролизом аэрозолей НФЦ или БЦ. Представлены методы их получения, структура, а также характеристики сорбции нефти.

Находят применение и производные целлюлозы, например гидроксипропилцеллюлоза (ГПЦ) [17]. Её использовали для синтеза макромономера акрилата гидроксипропилцеллюлозы (ГПЦА) путём этерификации ГПЦ акрилоилхлоридом. Затем полученный мономер ГПЦА сополимеризовали с октадецилакрилатом (ОДА) в присутствии сшивающих агентов двух типов для получения каркаса нефтяного геля. Химические структуры ГПЦ и ГПЦА подтверждали с помощью ИК-Фурье и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Изучали влияние на набухание соотношения мономеров, типа и концентрации сшивающих агентов. Исследовали набухание геля в лёгкой и тяжёлой нефти. С увеличением содержания октадецилакрилата нефтепоглощение растёт и достигает максимального значения при отношении мономеров ГПЦА/ОДА = 10/90: 29.7 и 18.6 г/г для толуола и сырой нефти соответственно.

Авторы [18] исследовали сорбцию нефти целлюлозными волокнами, экстрагированными подкислённым хлоритом и гидроксидом натрия из кукурузной соломы. Оптимальные условия ацетилирования целлюлозных волокон: температура 120°C, продолжительность 7 ч. Сорбционная ёмкость ацетилированных целлюлозных волокон при этом составляла 42,53 г/г по маслу для вакуумного насоса, 52,65 г/г по дизельному топливу и 67,54 г/г по сырой нефти. После сорбции целлюлозные волокна стабильно плавали на поверхности нефти и легко собирались механически. Как показали кинетические эксперименты по адсорбции, более 90% дизельного топлива поглощалось в течение 5 мин, а кинетика сорбции соответствовала модели второго порядка. Ацетилированные целлюлозные волокна были в значительной мере олеофильными и воду не впитывали. Они обеспечивают возможность использования сельскохозяйственных отходов в качестве естественных сорбентов при очистке разливов нефти.



В работе [19] из хлопковой целлюлозы и бутилметакрилата синтезировали привитой сополимер целлюлоза/бутилметакрилат (Ц-ПБМА) гомогенным методом, после чего привитой полимер растворяли в *N,N*-диметилацетамиде для получения прядильного раствора. Методом мокрого прядения формовали волокна. Их морфологию до и после абсорбции нефти анализировали с использованием оптического и сканирующего электронного микроскопа, а также изучали скорость поглощения нефти и восстановление плавучести. Результаты показали, что полимерные волокна Ц-ПБМА имеют шероховатую поверхность и проявляют структуру пустой сетки, специфичной для нефтесорбирующих материалов. Абсорбционная ёмкость полимерных волокон по сырой нефти, растительному маслу, дихлорметану и дизельному топливу составляла соответственно 96,5, 78,7, 38,4 и 27,2 г/г, что примерно в 3–6 раз превышает ёмкость коммерческого полипропиленового сорбента. Волокна Ц-ПБМА также показали хорошую селективность нефть/вода и высокую степень регенерации.

Дальнейшим развитием этих исследований служит работа [20], в которой получали нефтесорбент, состоящий из самосшивающихся привитых сополимеров целлюлозы с бутилметакрилатом с использованием процесса гомогенной радикальной полимеризации с переносом атома. Целлюлозу растворяли в ионной жидкости и обрабатывали трихлорацетилхлоридом с получением макроинициатора (Ц-Cl<sub>3</sub>Ac). Затем на целлюлозном каркасе полимеризовали бутилметакрилат в гомогенном растворе ДМФА в присутствии Ц-Cl<sub>3</sub>Ac. Показано, что привитой сополимер с основной целлюлозной цепью и боковыми цепочками ПБМА в самосшивающейся трёхмерной взаимосвязанной структуре может использоваться в качестве нефтесорбента. Подробно исследованы условия привитой полимеризации и взаимосвязь между конверсией бутилметакрилата и характеристиками поглощения нефти. Когда конверсия бутилметакрилата составляла 23,2%, поглощающая ёмкость Ц-ПБМА для моторного масла достигала 52,9 г/г.

Обзор [21] обобщает исследования материалов на основе целлюлозы в качестве сорбентов для ликвидации последствий разливов нефти. Получены обнадеживающие результаты по сорбции нефти с использованием натуральных гидрофобных целлюлозных волокон, таких как необработанный хлопок и капок. Делается вывод, что целлюлозные материалы являются эффективными сорбентами нефти, особенно в отсутствие воды, а их характеристики в условиях

повышенной влажности можно улучшить за счёт предварительных обработок по усилению гидрофобности. Необходима разработка экологически безопасных систем для обработки отработанных сорбентов, перспективные подходы включают их повторное использование после регенерации, анаэробное сбраживание и сжигание. В приложении приведена обширная (13 страниц) таблица по сорбционной ёмкости целлюлозных субстратов. Максимально достижимое значение (102 г/г) соответствует бусинкам, изготовленным из особого сополимера целлюлозы с циклодекстрином [22].

#### Акрилатные сополимеры

В статье [23] мономер докосанилакрилата (ДКА) сополимеризовали с мономерами циннамоилоксиэтилметакрилата (ЦЭМА) и метилметакрилата (ММА) для получения сополимеров ДКА/ЦЭМА и ДКА/ММА с низкой конверсией. Сшивание цепей ДКА проводили с различными мольными % ЦЭМА или ММА с использованием дибензоилпероксида в качестве инициатора при различных содержаниях 1,1,1-триметилпропантриакрилатов либо 1,1,1-триметилпропановых триметакрилатных сшивающих агентов. Изучали влияние состава исходной мономерной смеси, концентрации сшивающего агента и гидрофобности звеньев сополимера на набухание сшитых полимеров в нефти. Определены параметры сетки, такие как параметр взаимодействия полимер–растворитель, эффективная плотность сшивок, равновесный модуль упругости и средняя молекулярная масса между поперечными связями.

Авторы [24] синтезировали материалы для покрытий с помощью свободнорадикальной фотополимеризации водных растворов полиэтиленгликоль-диакрилата (ПЭГДА). Сшитый ПЭГДА показал высокую водопроницаемость и хорошую устойчивость к загрязнению смесями нефть/вода. Водопроницаемость сильно возрастала с увеличением содержания воды в форполимеризационной смеси, составляя от 10 до 150 л×мкм/(ч×м<sup>2</sup>×бар), когда содержание воды в этой смеси увеличивали с 60 до 80 мас.%. Эти материалы наносили на полисульфоновые ультрафильтрационные мембраны для образования поверхностных покрытий. Покрытые мембраны имели значения потока воды на 400% выше, чем у мембран без покрытия после 24 часов работы, а также более высокое отторжение органических веществ.

Бутилметакрилат (БМА) и короткоцепочечный метилметакрилат (ММА) брали в качестве мономеров для синтеза нефтесорбционных смол методом суспензионной эмульсионной полиме-



ризации [25]. Подробно обсуждается влияние технологических параметров полимеризации: природы сомономеров, инициатора, сшивающего агента, эмульгатора, диспергирующего агента и скорости перемешивания, на абсорбцию нефти. С увеличением значений этих величин нефтепоглощение сначала возрастало, а затем уменьшалось. Подобраны оптимальные условия полимеризации, наибольшая поглощающая ёмкость в толуоле составляла 17,6 г/г. По сравнению с нефтесорбционными смолами, полученными суспензионной полимеризацией и эмульсионной полимеризацией отдельно, нефтесорбционные смолы, полученные суспензионно-эмульсионной полимеризацией, имеют более высокую ёмкость и скорость адсорбции нефти, показывают лучшее удержание нефти и регенерационные свойства.

Эффективные нефтесорбенты можно получить на основе  $\beta$ -циклодекстрина ( $\beta$ -ЦД)[26]. Синтезировали производное  $\beta$ -ЦД ( $\beta$ -ЦД-А), а затем подвергали сополимеризации с октадецилакрилатом (ОДА) и бутилакрилатом (БА) в присутствии 2,2'-азоизобутиронитрила в качестве инициатора, получая сшитый материал.  $\beta$ -ЦД-А служил одновременно сомономером, сшивающим и порообразующим агентом. Абсорбенты нефти, содержащие фрагменты ЦД, показали гораздо более высокую абсорбцию масел (79,1 г  $\text{CCl}_4$ , 72,8 г  $\text{CHCl}_3$ , 43,7 г ксилола и 45,7 г толуола/г сорбента) по сравнению с тем же веществом, но без ЦД (11,7 г  $\text{CCl}_4$ , 13,6 г  $\text{CHCl}_3$ , 16,5 г ксилола и 19,2 г толуола/г сорбента). Такие сорбенты можно использовать, по меньшей мере, шесть раз. Ожидается, что они найдут практическое применение в области утилизации разливов нефти и для очистки сточных вод.

В статье [27] суспензионной сополимеризацией получены три типа сшитых сополимеров октадецилакрилата и акриловой кислоты при содержании последней 10, 30 и 50 мас.%. В качестве сшивающего агента использовали дивинилбензол (ДВБ) в различных весовых соотношениях (1, 4 и 10%). В качестве двух различных реакционных растворителей использовали изопропиловый спирт или диоктилфталат и метилбензоат в присутствии инициатора АИБН. Полученные полимеры наносили на нетканое волокно из полиэтилентерефталата (НТ-ПЭТ). Влияние исходного состава сомономерной смеси, содержания сшивающего агента и природы реакционной среды/растворителя на набухание сшитых полимеров изучали в толуоле и 10% сырой нефти, разбавленной толуолом. Максимальное набухание сшитых сополимеров после прививки сополимеров на НТ-ПЭТ увеличивалось с 30 до 100 г/г.

Те же авторы использовали рециклированный полиэтилентерефталат (ПЭТ) в качестве нефтяного сорбента [28]. Отходы ПЭТ гликолизировали с использованием триметилпропана (ТМп) и пентаэритрита (ПЭр) для получения полиольных олигомеров для пенополиуретанов (ППУ). Гликолиз проводили в *m*-крезоле в присутствии ацетата марганца как катализатора при нормальном давлении и 220°C. ПЭр обуславливал деградацию ПЭТ до более низких молекулярных масс, чем ТМп, с образованием полиолов. Полученные таким образом олигомеры подвергали взаимодействию с 2,4-толуолдиизоцианатом, получая несколько типов ППУ. Проанализировано влияние различных факторов (реакционная способность полиола, содержание воды, тип катализатора, количество изоцианата и поверхностно-активного вещества) на структуру и свойства ППУ. Пористость последних исследовали с использованием СЭМ. ППУ на основе гликолизированного ТМп содержат небольшие однородные ячейки, тогда как другие пенопласты образуют менее однородные ячейки различных размеров, включая закрытые. Динамический механический анализ показывает гораздо более низкие модули накопления для ППУ на основе ТМп, чем на основе ПЭр, в первом случае имеет место эффект «обматывания» этиленовых цепей. Температура стеклования  $T_g$  выше при использовании ПЭр, чем ТМп. Полученные пенополиуретаны обладают высокими сорбционными свойствами и достаточной рециклируемостью.

Нефтяные сорбенты изготавливали из волокон нетканого полиэтилентерефталата НТ-ПЭТ, модифицированных адгезией сшитых полимерных покрытий к поверхности волокна [29]. Волокна НТ-ПЭТ, служившие структурной основой для наносимых функциональных покрытий, изготавливали из переработанных бутылок из полиэтилентерефталата. Поглощающие нефть покрытия состояли из сшитых гомополимеров и сополимеров на основе октадецилакрилата (ОДА), малеинового ангидрида (МА) и сложных эфиров МА. Сшитые полимерные сетки синтезировали как суспензионной полимеризацией, так и полимеризацией в объёме с использованием дивинилбензола (ДВБ) в качестве сшивающего агента. Эффективность покрытых волокон НТ-ПЭТ в качестве нефтяных сорбентов определяли абсорбцией в толуоле и в 10% сырой нефти в толуоле. Жёсткость, пористость и набухание сшитых полимеров оценивали и соотносили с химической структурой, составом и реакционной средой. Суспензионная полимеризация придавала оптимальную морфологию и функциональность,





обеспечивая более высокую пористость и, как следствие, высокую поглощающую способность.

В работе [30] синтезировали высокомолекулярные абсорбционные смолы из мономеров гексадецилметакрилата и метилметакрилата. Обсуждается влияние природы сшивающего агента, эмульгатора, инициатора и порогена, температуры и времени полимеризации, объёмного соотношения вода/нефть и дозы сомономера на свойства нефтесорбирующих смол. Подобраны оптимальные условия полимеризации для синтеза поглощающей смолы. Самая высокая поглощающая ёмкость составила 34 г/г (трихлорметан). Она оставалась постоянной после трёхкратного рециклирования.

Для получения сополимеров октадецилакрилат/акриловая кислота (ОДА/АА) использовали полимеризацию в объёме и суспензионную полимеризацию [31]. Содержание АА составляло до 90 мол. %. В качестве сшивающего агента использовали дивинилбензол (1, 4 и 10 мас. %). Растворителями служили изопропиловый спирт или диоктилфталат и метилбензоат в присутствии поливинилового спирта в качестве диспергирующего агента и 2,2-азо-бис-изобутиронитрила в качестве инициатора. Полученные таким образом полимеры наносили на волокна нетканого материала из полиэтилентерефталата (НТ-ПЭТ). Изучали влияние сополимеризации, исходного состава сомономеров, концентрации сшивающего агента и природы реакционной среды/растворителя на морфологию продукта, включая пористость и динамические механические и сорбционные свойства сшитых полимеров. Сорбцию проводили в толуоле и в 10% сырой нефти, разбавленной толуолом. Полимеризация в объёме не приводила к образованию непрерывного поглощающего жидкость материала, в то время как суспензионная полимеризация позволяла получить сорбенты с желаемыми свойствами. Нанесение сополимеров ОДА/АА на НТ-ПЭТ увеличивает нефтепоглощение.

В то время как нефтесорбционные смолы традиционно синтезируют путём химического сшивания, авторы [32] получили ряд стирол-акрилатных сополимеров с использованием физического сшивания введением полибутадиена (ПБ). В качестве сомономеров использовали: стирол, октанол метакрилат, додеканол метакрилат, в качестве химического сшивающего агента – этиленгликоль диметакрилат. Это позволило сформировать релаксированную и достаточно редкую трёхмерную сетку. Исследовали влияние соотношения мономеров, концентрации и типа сшивающего агента, размера частиц и

температуры на величину и скорость поглощения нефти. Установлено существование оптимального соотношения содержания мономеров и оптимального количества диметакрилата этиленгликоля или ПБ. Значительное влияние на скорость поглощения нефти оказывали размер частиц и температура. Максимальное нефтепоглощение достигало 450 г/г.

#### Синтетические каучуки

В работе [33] путём сшивающей полимеризации не отверждённого стирол-бутадиенового каучука (СБК), 4-трет-бутилстирола (тБС) и тройного сополимера этилен-пропилен-диена (ЭПДМ) синтезировали четыре абсорбента нефти: чистый СБК (PS), 4-трет-бутилстирол-СБК (PBS), сетку ЭПДМ-СБК (PES) и 4-трет-бутилстирол-ЭПДМ-СБК (PBES). Реакцию проводили в толуоле с пероксидом бензоила (ПБ) в качестве инициатора. Невулканизированный СБК использовали как форполимер и сшивающий агент. Прочность геля, показатель релаксации и фрактальную размерность сшитого полимера в псевдокритическом гелевом состоянии определяли по результатам осциллирующего сдвига на динамическом реометре. Кинетическая константа набухания PS оказалась равной  $49,97 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}$ . Максимальная абсорбция нефти убывала в порядке  $\text{PBES} > \text{PBS} > \text{PES} > \text{PS}$ , составляя для PBES и PBS 74,0 и 69,5 г/г соответственно.

Авторы [34] предлагают новый макропористый полимерный материал на основе бутилкаучука (БК) в качестве сорбента нефти. Он обладает хорошей сорбционной ёмкостью (15–23 г/г) по сырой нефти и нефтепродуктам. Сорбент БК можно повторно использовать после сжатия, с сохраняющейся сорбционной ёмкостью по сырой нефти 7,6 г/г за цикл. Он также обеспечивает эффективное удаление полициклических ароматических углеводородов (аценафтен и пирен) из морской воды. В целом сорбент БК обеспечивает эффективную сорбцию нефти для очистки её разливов и обладает рециклируемостью.

Путём сшивания различных каучуков в бензоле при 18°C были получены макропористые органогели [35]. Использовали полиизобутиленовый бутилкаучук (ПИБ), цис-полибутадиеновый (цБК), стирол-бутадиеновый каучук (СБК), а в качестве сшивающего агента – монохлорид серы. Органогелевые сетки имеют крупные поры (10–100 мкм), «унаследованные» у кристаллов бензола, действующих в качестве матрицы во время гелеобразования. Сетки, образованные цБК и СБК, имеют выровненную пористую структуру, состоящую из регулярных пор, а полученные из ПИБ – нерегулярные поры с широким распреде-



лением по причине (микро)фазового разделения цепочек ПИБ при низких температурах. Все органогели прочные и полностью сжимаемы без развития трещин. Они эффективны при удалении сырой нефти, бензина, дизельного топлива, мазута и оливкового масла. После сжатия органогели могут повторно использоваться, что приводит к непрерывной сорбционной ёмкости гелей ЦБК или СБК по сырой нефти и оливковому маслу 33–38 и 24–27 г/г соответственно. Эти значения в два-три раза превосходят таковые для гелей, полученных из ПИБ.

Авторы [36] получили новые сорбенты из композита графит/изобутилен-изопреновый каучук (ИИК) для очистки разливов нефти. Графит усиливал адсорбционные свойства полимерной матрицы. Высушенные криогели имели взаимосвязанные макропоры и представляли собой мягкие губчатые материалы с хорошей плавучестью и гидрофобностью, их максимальная адсорбционная ёмкость была 17,8 г/г по сырой нефти, 21,6 г/г по дизельному топливу и 23,4 г/г по смазочному маслу. Материалы также хорошо сорбировали органические жидкости (бензол, толуол, ксилол, гексан, гептан и циклогексан) – в 20 раз больше собственной массы. После быстрой десорбции (всего за 3–5 ч) криогели извлекали, и их можно было повторно использовать более 30 раз, центрифугируя для удаления адсорбированной нефти.

В статье [37] приготовили новый пенопласт из натурального каучука с привитым крахмалом маниоки (НК-КМ) с добавлением т.н. «суперячейки» (СЯ) на основе азодикарбонамида в качестве вспенивающего агента. Исследовали влияние вспенивающего агента и прививки на свойства пенопласта. Оптимальное время отверждения уменьшалось с увеличением содержания СЯ. Пористость, число ячеек на единицу объёма и размер ячейки смеси НК-КМ возрастали с содержанием СЯ в пенопласте. Более открытая структура ячеек создается за счёт более высоких содержаний СЯ. Полученный пенопласт использовали в качестве абсорбента нефти, он показал максимальное нефтепоглощение примерно 7 г/г и был повторно использован более 30 раз.

Кроме свежеприготовленных каучуков, интерес могут представлять и отработанные. Так, шинная резина является гибкой и имеет гидрофобные (олеофильные) свойства, что делает её пригодной для использования в качестве сорбента нефти. В статье [38] рассматривается возможность применения порошка отработанных шин в качестве сорбента для извлечения пролитой нефти. На каждый грамм шинного порошка

дисперсностью 20 меш адсорбируется 2,2 г моторного масла. Благодаря эластичности порошок можно повторно использовать более ста раз без снижения нефтепоглощения. Поэтому на каждый грамм порошка может быть извлечено, по меньшей мере, 220 г моторного масла, что позволяет успешно конкурировать с коммерческими сорбентами. Эффективность сорбции возрастает по мере уменьшения размеров частиц шинного порошка и падает по мере повышения температуры окружающей среды. При нанесении порошка на нефтяные пятна на морской воде эффективность сорбции оказывается лучше, чем в пресной воде. Эффективность сорбции нефти можно улучшить, предварительно очистив шинный порошок *n*-гексаном. По сравнению с коммерческими нефтесорбентами, порошок отработанных шин экономически более выгоден, особенно если его стократно повторно использовать.

Те же авторы [39] разработали композиционный материал, состоящий из полипропиленовых волокон и порошка отработанных шин для очистки и извлечения пролитой нефти. Нефтесорбционная ёмкость этого композита составила 85,6–103,3 г/г. Его уже использовали для очистки более ста разливов нефти, а стоимость материала, необходимого для извлечения 1 тонны разлитой нефти, составляет приблизительно 0,03 доллара США.

Таким образом, максимальная нефтесорбция для материалов рассмотренных классов достигает:

- для целлюлозных материалов – 102 г/г (бусинки из сополимера целлюлоза-циклодекстрина);
- для акрилатных сополимеров – 450 г/г (стирол-акрилатный сополимер, физически сшитый введением полибутадиена);
- для синтетических каучуков – 103,3 г/г (композиционный материал из полипропиленовых волокон и порошка отработанных шин).

*Работа выполнена в рамках договора между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «АКРИПОЛ» в 2017 г. (Продолжение следует).*

#### Список литературы

1. Asadpour R., Sapari N. B., Tuan Z. Z., Jusoh H., Riahi A., Uka O. K. Application of sorbent materials in oil spill management : a review // Caspian J. Appl. Sci. Res. 2013. Vol. 2, № 2. P. 46–58.
2. Jin H. X., Dong B., Wu B., Zhou M. H. Oil Absorptive Polymers: Where Is the Future? // Polymer-Plastics Technol. Eng. 2012. Vol. 51, № 2. P. 154–159.



3. *Adebajo M. O., Frost R. L., Klopogge J. T., Carmody O., Kokot S.* Porous Materials for Oil Spill Cleanup : A Review of Synthesis and Absorbing Properties // *J. Porous Mat.* 2003. Vol. 10. P. 159–170.
4. *Zhao J., Xiao C., Feng Y., Xu N.* A Review : Polymethacrylate Fibers as Oil Absorbents // *Polym. Rev.* 2013. Vol. 53, № 4. P. 527–545.
5. *Teas C., Kalligeros S., Zankos F., Stoumas S., Lois E., Anastopoulos G.* Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up // *Desalination.* 2001. Vol. 140, № 3. P. 259–264.
6. *Deschamps G., Caruel H., Borredon M.-E., Bonnin C., Vignoles C.* Oil Removal from Water by Selective Sorption on Hydrophobic Cotton Fibers. 1. Study of Sorption Properties and Comparison with Other Cotton Fiber-Based Sorbents // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 5. P. 1013–1015.
7. *Lim T. T., Huang X.* Evaluation of kapok (*Ceiba pentandra* (L.) Gaertn.) as a natural hollow hydrophobic-oleophilic fibrous sorbent for oil spill cleanup // *Chemosphere.* 2007. Vol. 66, № 5. P. 955–963.
8. *Abdullah M. A., Rahmah A. U., Man Z.* Physicochemical and sorption characteristics of Malaysian *Ceiba pentandra* (L) Gaertn as natural oil sorbent // *J. Hazard. Mat.* 2010. Vol. 177, № 1. P. 683–691.
9. *Wang J., Zheng Y., Wang A.* Investigation of acetylated kapok fibers on the sorption of oil in water // *J. Env. Sci.* 2013. Vol. 25, № 2. P. 246–253.
10. *Wang J. T., Zheng Y. A., Wang A. Q.* Super-hydrophobic kapok fiber oil-absorbent: preparation and high oil absorbency // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 213. P. 1–7.
11. *Hussein M., Amer A. A., Sawsan I. I.* Heavy oil spill cleanup using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application // *J. Petrol. Technol. Alt. Fuels.* 2011. Vol. 2, № 8. P. 132–140.
12. *Korhonen J. T., Kettunen M., Ras R.H.A., Ikkala O.* Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents // *ACS Appl. Mat. and Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 6. P. 1813–1816.
13. *Payne K. C., Jackson C. D., Aizpurua C. E., Rojas O. J., Hubbe M. A.* Oil spills abatement: factors affecting oil uptake by cellulosic fibers // *Env. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, № 14. P. 7725–7730.
14. *Singh V., Kendall R. J., Hake K., Ramkumar S.* Crude oil sorption by raw cotton // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 18. P. 6277–6281.
15. *Wang B., Rengasamy K., Lu X., Xuan J., Leung M.K.H.* Hollow carbon fibers derived from natural cotton as effective sorbents for oil spill cleanup // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 51. P. 18251–18261.
16. *Liu H., Geng B., Chen Y., Wang H.* Review on the Aerogel-Type Oil Sorbents Derived from Nanocellulose // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2016. Vol. 5, № 1. P. 49–66.
17. *Keshawy M., El-Moghny T. A., Abdul-Raheim A.-R. M., Kabel K. I., El-Hamouly S. H.* Synthesis and characterization of oil sorbent based on Hydroxypropyl Cellulose Acrylate // *Egyptian J. Petrol.* 2013. Vol. 22, № 4. P. 539–548.
18. *Li D., Zhu F. Yi Z., Li J., Na P., Wang N.* Preparation and Characterization of Cellulose Fibers from Corn Straw as Natural Oil Sorbents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. Vol. 52, № 1. P. 516–524.
19. *Maimaiti H., Arken K., Wumaier M., Wushuer L.* Oil absorbency of cellulose/butylmethacrylate graft polymer fibers // *Iranian Polym. J.* 2014. Vol. 23, № 9. P. 671–678.
20. *Maimaiti H., Arken K., Wumaier M.* Preparation and properties of cellulose-based oil absorbents // *Mat. Res. Innov.* 2015. Vol. 19, № sup 8. P. S8-434–S8-439.
21. *Hubbe M. A., Rojas O. J., Fingas M., Gupta B. S.* Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems : A Review. 3. Spilled oil and emulsified organic liquids // *BioResources.* 2013. Vol. 8, № 2. P. 3038–3097.
22. *He J., Ding L., Deng J.P., Yang W. T.* Oil-absorbent beads containing  $\beta$ -cyclodextrin moieties : Preparation via suspension polymerization and high oil absorbency // *Polym. for Adv. Technol.* 2012. Vol. 23, № 4. P. 810–816.
23. *Farag R. K., El-Saeed S. M.* Synthesis and Characterization of Oil Sorbers Based on Docosanyl Acrylate and Methacrylates Copolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. Vol. 109. P. 3704–3713.
24. *Ju H., McClockey B., Sagle A., Wu Y., Kusuma V., Freeman B.* Crosslinked poly(ethylene oxide) fouling resistant coating materials for oil/water separation // *J. Membr. Sci.* 2008. Vol. 307, № 2. P. 260–267.
25. *Ji N., Chen H., Yu M., Qu R., Wang C.* Synthesis of high oil-absorption resins of poly(methyl methacrylate-butyl methacrylate) by suspended emulsion polymerization // *Polym. Adv. Technol.* 2011. Vol. 22. P. 1898–1904.
26. *Ding L., Li Y., Jia D., Deng J., Yang W.*  $\beta$ -Cyclodextrin-based oil-absorbents : Preparation, high oil absorbency and reusability // *Carbohydr. Polym.* 2011. Vol. 83, № 4. P. 1990–1996.
27. *Atta A. M., Abdel-Rahman A. A.-H., Hamad N. A.* Modification and Application of Poly(Ethylene Terephthalate) Nonwoven Fiber Using Octadecyl Acrylate and Acrylic Acid as Oil Sorbers // *J. Dispers. Sci. Technol.* 2012. Vol. 33. P. 1492–1502.
28. *Atta A. M., Brostow W., Datashvili T., El-Ghazawy R. A., Hagg Lobland H. E., Hasana A.-R. M., Perez J. M.* Porous polyurethane foams based on recycled poly(ethylene terephthalate) for oil sorption // *Polym. Intern.* 2013. Vol. 62, № 1. P. 116–126.
29. *Atta A. M., Brostow W., Hagg Lobland H. E., Hasana A.-R.M., Perez J. M.* Porous polymer oil sorbents based on PET fibers with crosslinked copolymer coatings // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 25849–25857.
30. *Tan Z., Liang Y., Chen H., Wang D.* Synthesis of Hexadecyl Methacrylate/Methyl Methacrylate Copolymer by High Internal Phase Emulsion Template and its High Oil-Absorbing Properties // *Sep. Sci. Technol.* 2013. Vol. 48, № 15. P. 2338–2344.
31. *Atta A. M., Brostow W., Lobland H. E. H., Hasana A.-R. M., Perez J.* Porous crosslinked copolymers of octadecyl acrylate with acrylic acid as sorbers for crude petroleum spills // *Polym. Intern.* 2013. Vol. 62. P. 1225–1235.



32. Shan G. R., Xu P.-Y., Weng Z.-X., Huang Z.-M. Oil-absorption function of physical crosslinking in the high-oil-absorption resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 90, № 14. P. 3945–3950.
33. Zhou M. H., Cho W. J. Oil absorbents based on styrene-butadiene rubber // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. Vol. 89, № 7. P. 1818–1824.
34. Ceylan D., Dogu S., Karacik B., Yakan S. D. Evaluation of butyl rubber as sorbent material for the removal of oil and polycyclic aromatic hydrocarbons from seawater // *Env. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, № 10. P. 3846–3852.
35. Karakutuk I., Okay O. Macroporous rubber gels as reusable sorbents for the removal of oil from surface waters // *Reactive and Functional Polymers.* 2010. Vol. 70, № 9. P. 585–595.
36. Hu Y., Liu X., Zou J., Gu T., Chai W., Li H. Graphite/Isobutylene-isoprene Rubber Highly Porous Cryogels as New Sorbents for Oil Spills and Organic Liquids // *ACS Appl. Mat. and Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 16. P. 7737–7742.
37. Riyajan S. A., Keawittarit P. A novel natural rubber-graft-cassava starch foam for oil/gasohol absorption // *Polym. Intern.* 2016. Vol. 65, № 5. P. 491–502.
38. Lin C., Huang C. L., Shern C. C. Recycling waste tire powder for the recovery of oil spills // *Resources, Conservation and Recycling.* 2008. Vol. 52, № 10. P. 1162–1166.
39. Lin C., Hong Y. J., Hu A. H. Using a composite material containing waste tire powder and polypropylene fiber cut end to recover spilled oil // *Waste Management.* 2010. Vol. 30, № 2. P. 263–267.

**Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 1)**

**T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov**

Telman A. Bayburdov, ORCID 0000-0003-1734-5323, ACRYPOL Ltd., 1, Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov, 410059, Russia, bta@acrypol.ru

Sergei L. Shmakov, ORCID 0000-0001-8019-0083, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, shmakovsl@info.sgu.ru

The scientific literature in English for 2000–2017, devoted to the problem of the development of sorbents based on polymeric materials, intended for collecting spilled oil and oil products from the surface of reservoirs, has been scanned and analyzed. Three most numerous classes of polymeric sorbent materials (cellulosic materials, acrylate copolymers and synthetic rubbers) have been identified, and the oil sorbents proposed are characterized. Prospects of using sorbents of these classes for cleaning up the surface of reservoirs from oil spills are discussed.

**Key words:** polymer, sorbent, oil, cellulose, acrylates, synthetic rubbers.

**Образец для цитирования:**

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов : обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 1) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, вып. 1. С. 36–44. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44.

**Cite this article as:**

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 1). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 36–44 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-36-44.



## БИОЛОГИЯ

УДК 581.144+547.71/72/78

### ВЛИЯНИЕ N,O,S-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА РОСТ КОРНЕВОЙ СИСТЕМЫ ПРОРОСТКОВ *TRITICUM AESTIVUM* L.

В. В. Коробко, Н. В. Пчелинцева, Е. А. Самсонова,  
С. Д. Баталин, М. А. Лунёва

Коробко Валерия Валерьевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, v.v.korobko@mail.ru

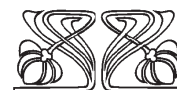
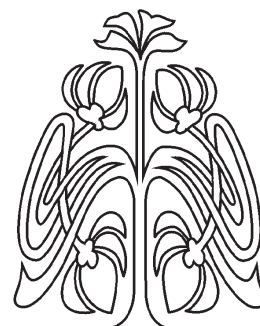
Пчелинцева Нина Васильевна, доктор химических наук, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, pchelincevanv555@mail.ru

Самсонова Елена Александровна, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, elena.smsnv@mail.ru

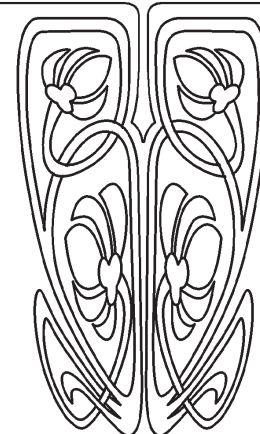
Баталин Сергей Дмитриевич, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, batalinsd@bk.ru

Лунёва Марина Анатольевна, кандидат химических наук, заведующий отделением «Фармация», Саратовский областной базовый медицинский колледж, menshovama777@mail.ru

Проведено биологическое тестирование синтетических гетероциклических соединений: 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридина, 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфурана и 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазола. Исследуемые соединения являются представителями трех рядов гетероциклических соединений и получены на кафедре органической и биоорганической химии Института химии Саратовского национального исследовательского государственного университета. Концентрацию веществ устанавливали по молекулярному весу, в трех характерных для физиологически активных веществ действующих дозах:  $10^{-6}$  М,  $10^{-9}$  М,  $10^{-12}$  М. Объектом исследования служили проростки яровой мягкой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская 36. Для оценки физиологической активности испытуемых соединений использовали сравнительный анализ морфометрических показателей роста и развития корневой системы опытных и контрольных растений. На основании проведенного исследования установлено, что 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин и 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол положительно влияют на рост корневой системы; при этом стимулирующий эффект на рост главного корня в длину более значителен, чем на рост корневой системы в целом. Ингибирующее действие на рост корневой системы оказал 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран в концентрации  $10^{-6}$  М. Растворы других концентраций этого соединения стимулировали рост корневой системы в длину. Установлено, что 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол в концентрации  $10^{-9}$  М и 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин в концентрациях  $10^{-6}$  М и  $10^{-12}$  М способствуют повышению показателя корнеобеспеченности проростков. В остальных вариантах опыта данный показатель роста и развития опытных растений ниже, чем контрольных. Все испытуемые соединения оказали подавляющее действие на массу корневой системы проростка. Анализ кривых скорости роста корневой системы проростков показал, что различия в скорости роста корневой системы опытных и контрольных растений про-



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





являются на 10-й день эксперимента. Максимальной скоростью роста характеризуются проростки, культивируемые на растворах 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридина ( $10^{-6}$ М) и 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазола ( $10^{-6}$ М и  $10^{-9}$ М). 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран в концентрации  $10^{-6}$ М существенного влияния на скорость роста корневой системы не оказывает. Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что испытываемые синтетические гетероциклические соединения обладают росторегулирующей активностью. Проведенное лабораторное исследование может служить основой для дальнейших исследований росторегуляторных свойств этих соединений.

**Ключевые слова:** гетероциклические соединения, регуляторы роста, биотестирование, рост и развитие растений.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-45-51

Научный и практический интерес к изучению биологической активности гетероциклических соединений в настоящее время очень высок. Это связано не только с тем, что по разнообразию гетероциклические соединения занимают одно из первых мест среди органических соединений [1], но, главным образом, благодаря широкому спектру биологических свойств этих веществ [2–4]. В последние годы выявлена высокая биологическая активность многих гетероциклических соединений, в результате чего созданы эффективные биопрепараты [5,6], проявляющие рострегулирующие, иммуномодулирующие, антистрессовые свойства.

Для изучения физиологической активности веществ широко используется метод биотестирования, позволяющий в относительно короткий срок объективно оценить испытываемые соединения [7,8]. Стандартной методики фитоте-

стирования, позволяющей выявить как уровень их физиологической активности, так и экотоксичности не существует [9]. Для интегральной оценки реакции растений необходимо учитывать комплекс морфометрических показателей роста и развития проростка в контроле и опыте [10, 11].

Целью данной работы является изучение характера биологического действия N,O,S-содержащих гетероциклических соединений на ростовую активность корневой системы проростка.

### Материалы и методы

Исследования проводились в 2017 г. на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета. Исследуемые вещества – представители трех рядов гетероциклических соединений; трех- и пятичленные гетероциклические системы с одним или двумя гетероатомами: ранее неизвестный 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин (ББФА), 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран (БХФ) [12], 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол (АПФТ) [13], полученные в результате гетероциклизации 1,3,5-трифенил-2-пентен-1,5-диона (рис. 1, а) с гидросиламином солянокислым в присутствии гидроксида калия (ББФА) либо его 2,4-дихлорзамещенного аналога (см. рис. 1, б) при кипячении в уксусной кислоте (БХФ) или в присутствии тиомочевины (АПФТ). Концентрацию веществ устанавливали по молекулярному весу, в трех характерных для физиологически активных веществ действующих концентрациях:  $10^{-6}$  М,  $10^{-9}$  М,  $10^{-12}$  М [14].

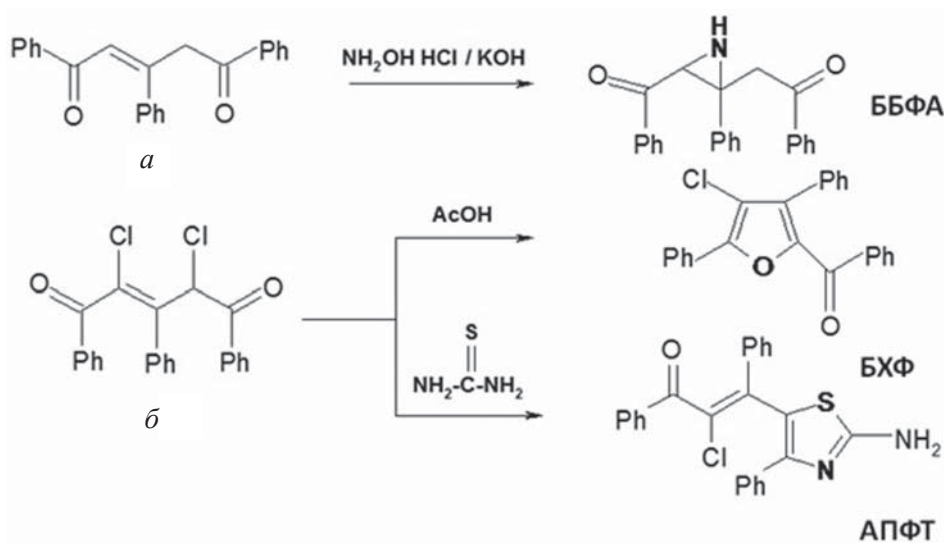


Рис. 1. Получение испытываемых гетероциклических соединений: а – ББФА – 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин; б – БХФ – 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран; АПФТ – 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол



Тест-объектом служили проростки *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская 36. Для изучения влияния веществ на рост растений зерновки замачивали в воде в течение двух суток, затем культивировали на водных растворах испытуемых веществ. В течение эксперимента объем растворов поддерживали до исходного уровня растворителем. В качестве контроля использовали растения, выращенные на дистиллированной воде. Культивирование осуществлялось в климатостате при температуре +18°C. Длину главного корня и суммарную длину корневой системы измеряли на 6-, 8-, 10-, 13- и 16-й дни вегетации растений ( $n = 20$ ). На основании полученных данных рассчитывали абсолютную скорость роста корневой системы по формуле  $C = (L_2 - L_1) / (t_2 - t_1)$ , где  $L_2$  и  $L_1$  – суммарная длина корней растения в моменты

времени  $t_2$  и  $t_1$  [15]. На 16 день вегетации проводили количественный учет корней, определяли абсолютно сухую массу корневой системы и побега ( $n = 20$ ). Обработку данных осуществляли по Доспехову [16].

### Результаты и их обсуждение

Корневая система растений представляет собой не только орган поглощения воды, минеральных веществ и механического закрепления растений в почве, она является также местом синтеза многих сложных соединений и играет исключительно важную роль в обмене веществ целого растения [17]. Результаты проведенного исследования показали, что испытуемые растворы оказывают различное влияние на рост и развитие корневой системы опытных растений (рис. 2).

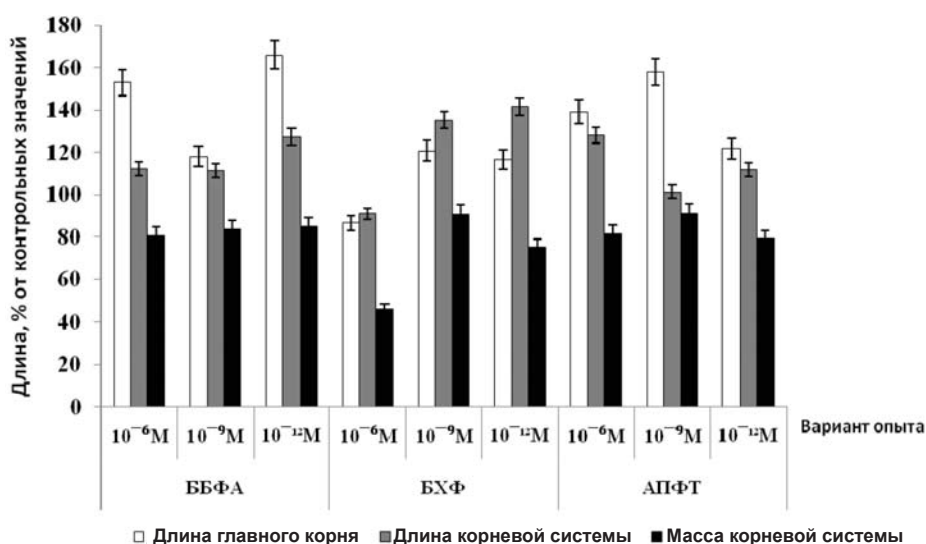


Рис. 2. Влияние гетероциклических соединений на корневую систему *Triticum aestivum* L.: ББФА – 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин; БХФ – 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран; АПФТ – 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол

Установлено положительное влияние АПФТ и ББФА на рост главного корня в длину. В большей степени стимулирующий эффект проявился при действии ББФА в наименьшей концентрации (длина главного корня на 66% выше контрольных значений) и АПФТ в концентрации 10<sup>-9</sup>М (длина главного корня на 58% выше контроля). Испытуемые соединения положительно влияют и на суммарную длину корневой системы, при этом стимулирующий эффект менее выражен по сравнению с действием на главный корень, а у проростков, культивированных на растворе АПФТ в концентрации 10<sup>-9</sup>М, длина корневой системы несущественно превышает контрольные значения.

Количественный учет корней показал, что среднее значение данного признака у растений,

культивированных на растворе ББФА в концентрациях 10<sup>-6</sup>М и 10<sup>-12</sup>М, не отличается от контрольных значений и составляет 6 корней. Отметим, что при этом раствор ББФА в наименьшей концентрации способствует значительному росту корневой системы в длину (на 27% выше контроля). Количество корней проростков в других вариантах опыта больше, чем у контрольных растений.

Соединение БХФ в концентрации 10<sup>-6</sup>М оказало подавляющее действие как на рост главного корня (87% от контрольных значений), так и на рост корневой системы в целом (91% от контрольных значений). Ранее [14] был установлен ингибирующий эффект другого O-содержащего гетероциклического соединения на рост листа



и сделано предположение, что ввиду наличия в структуре кислорода соединение не включается или слабо включается в метаболические процессы, поскольку не срабатывает связь фермент-субстрат. Другие концентрации этого соединения стимулировали рост подземной части проростка; более значительный эффект проявился в отношении суммарной длины корневой системы. Среднее значение количества корней в корневой системе опытных проростков увеличивается в ряду уменьшения концентрации раствора БХФ и составляет 6,3 при наибольшей и 6,7 при наименьшей концентрации.

Все испытуемые соединения оказали подавляющее действие на массу корневой системы проростка (см. рис. 2). Наиболее значительный ингибирующий эффект на данный показатель роста и развития – 50% по сравнению с контролем – проявился при действии БХФ в концентрации  $10^{-6}$ М; наименьший – 91% от контроля – при действии БХФ и АПФТ в концентрации  $10^{-9}$ М. Следует отметить, что влияние ББФА на массу корневой системы не зависит от концентрации раствора и составляет 80–85% от контрольных значений.

Оценивая влияние на растительный организм веществ, обладающих физиологически активными свойствами, целесообразным является использование комплекса морфометрических показателей, сопоставление которых позволит выявить особенности роста и развития проростка в целом. Для интегральной оценки реакции растений на действие гетероциклических соединений мы рассчитывали показатель корнеобеспеченности как отношение абсолютно сухой массы корневой системы к абсолютно сухой массе побега, выраженное в относительных единицах [18]. Следует отметить, что в некоторых вариантах опыта испытуемые соединения оказали подавляющее действие на накопление массы надземной части проростка. В наибольшей степени этот эффект проявился при действии растворов ББФА и БХФ в концентрации  $10^{-6}$ М – абсолютно сухая масса проростка составила 64–70% от контрольных значений. Стимулирующее действие на рост побега оказали БХФ  $10^{-9}$  М и АПФТ  $10^{-6}$ М.

Показатель корнеобеспеченности проростков, культивированных на растворе АПФТ в концентрации  $10^{-12}$ М, немногим превышает контрольное значение, тогда как при  $10^{-9}$ М составляет 0,48 отн. ед., что на 23% выше, чем в контроле. Существенное отличие от контрольных значений также отмечено у проростков при действии ББФА в  $10^{-6}$ М и  $10^{-12}$ М. Во всех остальных вариантах опыта данный показатель роста и развития опытных растений ниже контрольных.

Наименьшую корнеобеспеченность имеют проростки, культивированные на растворах БХФ и АПФТ в концентрации  $10^{-6}$ М, она составила 0,26–0,28 отн. ед., что на 29–33% ниже, чем в контроле.

Одним из показателей развития корневой системы является индекс длины корня как отношение среднего значения наибольшей длины корня опытных растений к аналогичному показателю в контроле, выраженное в отн. ед. [19]. Индекс длины корня, наряду с показателем корнеобеспеченности проростков, характеризует способность растений к адаптации [20]. Максимальными значениями индекса длины корня характеризуются проростки, выращенные на растворах ББФА в наименьшей концентрации (1,5 отн. ед.) и БХФ в концентрациях  $10^{-9}$  М и  $10^{-12}$ М (1,4 отн. ед.). Индекс длины корня проростков, культивированных на ББФА в концентрации  $10^{-9}$ М, составил 1, тогда как данный показатель развития корневой системы проростков в других вариантах опыта составляет 1,1–1,2 отн. ед.

На основании морфометрических показателей роста корневой системы были рассчитаны значения абсолютной скорости роста и построены соответствующие им кривые (рис. 3). Анализ кривых скорости роста показал, что на 6-й и 8-й день вегетации скорость роста корневой системы опытных растений ниже контрольных значений. При этом установлено, что данный показатель роста контрольных растений достигает максимальных значений на 8-й день эксперимента и составляет 30,5 мм/сут. Значительные различия в скорости роста корневой системы опытных и контрольных растений наблюдаются на 10-й день эксперимента. Исключение составили растения, выращенные на растворе ББФА в концентрации  $10^{-9}$ М.

БХФ в наибольшей концентрации существенного влияния на скорость роста корневой системы не оказал, значения скорости роста корневой системы на протяжении эксперимента отличались от контрольных значений на 2–5 мм/сут (см. рис. 3, б). Растворы БХФ других концентраций способствовали повышению скорости роста у 10-дневных растений в 5–6 раз по сравнению с контрольными. С 10-го дня эксперимента и до его окончания скорость роста корневой системы опытных растений снижается, составляя у 16-дневных проростков 12–13 мм/сут, что превышает контрольные значения более чем в 2 раза.

Скорость роста корневой системы проростков, культивированных на растворах ББФА и АПФТ наименьшей концентрации (см. рис. 3, а, в) в течение 10 дней от начала эксперимента ко-



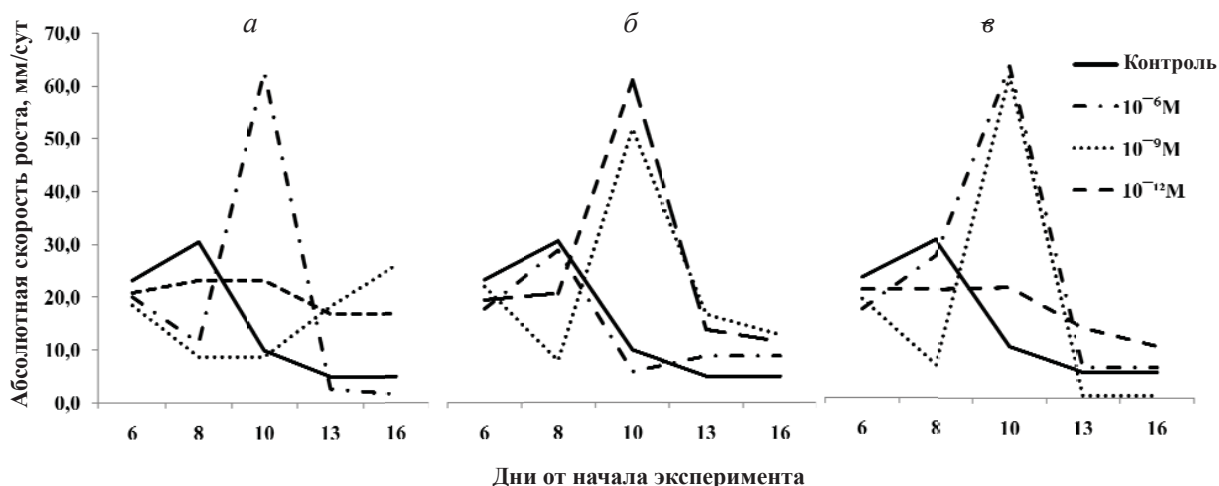


Рис. 3. Кривые скорости роста корневой системы *Triticum aestivum* L. контрольных и опытных растений: а – 2-бензоилметил-3-бензоил-2-фенилазиридин; б – 2-бензоил-3,5-дифенил-4-хлорфуран; в – 2-амино-4(1,3-дифенил-2-хлорпропен-1-он-3-ил)-5-фенил-1,3-тиазол

леблется несущественно, составляя 20–23 мм/сут, затем начинает снижаться и к моменту окончания эксперимента составляет 10 мм/сут (АПФТ) и 18 мм/сут (ББФА).

Для проростков, культивированных на растворах АПФТ в концентрации  $10^{-6}$ М и  $10^{-9}$ М и ББФА в концентрации  $10^{-6}$ М, характерно повышение скорости роста корня к 10-му дню от начала эксперимента до максимальных значений – 62–64 мм/сут, что превышает контрольные значения более чем в 6 раз; у 13-дневных проростков наблюдается снижение абсолютной скорости роста до контрольных показателей (АПФТ  $10^{-6}$ М) или ниже их значений (АПФТ  $10^{-9}$ М и ББФА  $10^{-6}$ М).

Скорость роста корня проростков, культивированных на растворе ББФА в концентрации  $10^{-9}$ М, минимальна на 8-й и 10-й день эксперимента, тогда как максимального значения достигает у 16-дневных проростков, превышая контрольные значения в 2,5 раза.

Проведенное исследование позволяет оценить физиологическую активность трехчленных (ББФА) и пятичленных (БХФ, АПФТ) гетероциклических систем, различающихся по типу гетероатомов и их количеству. ББФА, содержащий в качестве гетероатома N, и АПФТ, имеющий два гетероатома – N и S, в той или иной степени стимулируют рост корневой системы в длину. При этом максимальный положительный эффект отмечен при действии ББФА в наименьшей концентрации. Различия в скорости роста корневой системы опытных и контрольных растений проявляются на 10-й день эксперимента, при этом максимальными значениями характеризуются растения, культивированные на растворах ББФА

( $10^{-6}$ М) и АПФТ ( $10^{-6}$ М и  $10^{-9}$ М). Скорость роста корневой системы проростков, культивированных на растворах ББФА и АПФТ в наименьшей концентрации, колеблется менее значительно.

Раствор БХФ, содержащий один гетероатом – O-, в концентрации  $10^{-6}$ М оказал подавляющее действие как на рост главного корня, так и на рост всей корневой системы в длину. Другие концентрации этого соединения стимулировали рост корневой системы. Установлена обратная зависимость между количеством корней в корневой системе опытных проростков и концентрацией раствора БХФ: данный показатель развития корневой системы увеличивается в ряду уменьшения концентрации. Анализ кривых скорости роста корневой системы показал, что БХФ в наибольшей концентрации существенного влияния на скорость роста корневой системы не оказывает; другие концентрации этого соединения способствуют повышению скорости роста корня 10-дневных растений в 5–6 раз по сравнению с контролем.

Таким образом, результаты проведенного биотестирования гетероциклических соединений позволяют сделать вывод о возможности использования этих соединений в качестве регуляторов роста растений.

#### Список литературы

1. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р. Пестициды и регуляторы роста растений : справочник. М. : Химия, 1995. 576 с.
2. Губина Т. И., Ухова А. А., Исаева С. В., Тумский Р. С., Аниськов А. А., Клочкова И. Н. Определение характера



- биологического действия новых полигетероциклических соединений на растения и оценка экологической безопасности их применения // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 267–273.
3. Кирлан С. А., Кантор Е. А., Димогло А. С., Вовденко М. К. Закономерности связи «структура–активность–токсичность» регуляторов роста и развития растений // Башкир. хим. журн. 2011. Т. 18, № 2. С. 30–34.
  4. Солдатенков А. Т., Колядина Н. М., Ле Туан Ань. Пестициды и регуляторы роста. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 223 с.
  5. Яблонская Е. К. Синтез и изучение биологической активности производных фурил(фенил)пиразолил(пиразолонил)метанов, фурил(фенил)изоксазолилметанов и 5-фурфурил(бензил)-4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидро-3-пиридинкарбонитрилов // Политемат. сет. электрон. науч. журн. КубГАУ. 2011. № 69. С. 433–345.
  6. Петухова С. А., Ржевский А. А., Митяева А. Ю. Направленный синтез новых регуляторов роста и развития сельскохозяйственных растений // Тез. докл. 64 регион. науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием. Ярославль : ЯГТУ, 2011. С. 71–72.
  7. Иванов В. Б., Быстрова Е. И. Влияние различных химических соединений на продолжительность формирования бокового корня в главном корне проростка кукурузы // Докл. РАН. 1998. Т. 363. С. 141–144.
  8. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Самсонова Е. А., Аль Саммарраи Анес Исмаил Салех. Влияние перхлоратов халькоген(тио)пирилия на морфогенез и пигментный состав первого листа проростков пшеницы // Бюл. Бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2017. Т. 15, вып. 1. С. 60–68.
  9. Лисовицкая О. В., Терехова В. А. Фитотестирование : основные подходы, проблемы лабораторного метода и современные решения // Докл. по экол. почвоведению. 2010. Вып. 13, № 1. С. 1–18.
  10. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Лунёва М. А., Самсонова Е. А. Особенности роста и развития проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при действии 2,4,6-трифенил-3,5-дихлорпиридина и 2,6-дифенил-3-хлорпиридина // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 83–90.
  11. Hede A. R., Skovmand B., Ribaut J.-M., Gonzalez-de-Leon D., Stolen O. Evaluation of aluminium tolerance in a spring rye collection by hydroponic screening // Plant Breeding. 2002. Vol. 121. P. 241–248.
  12. Пчелинцева Н. В. Синтез биологически активных 3-хлорзамещенных гетероциклов на основе дихлорпентендионов // Химия для медицины и ветеринарии : сб. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1998. С. 161–163.
  13. Пчелинцева Н. В. Галогензамещенные пентен-, пентандионы, их конденсированные аналоги в синтезе N,O,S-содержащих гетероциклических соединений : дис. ... д-ра хим. наук. Саратов, 2008. 260 с.
  14. Жигачева В. И., Спивак В. А. Биотестирование гетероциклических синтетических соединений некоторыми растительными объектами // Бюл. Бот. сада Саратов. гос. ун-та. 2010. Вып. 9. С. 179–185.
  15. Светлов П. Г. Физиология (механика) развития : в 2 т. Т. 1. Процессы морфогенеза на клеточном и организменном уровнях. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1978. 254 с.
  16. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Колос, 1986. 336 с.
  17. Костин В. И., Музурова О. Г., Костин О. В., Церковнова О. М. Первичные и начальные процессы, протекающие в семенах под действием биопрепаратов // Агроэкологическая роль плодородия почв и современные агротехнологии : материалы междунар. науч.-практ. конф. Уфа : БашГАУ, 2008. С. 179–181.
  18. Голуб Н. А. Параметры первичной корневой системы озимой пшеницы и возможности их использования в оценке сортов // Физиология продуктивности и устойчивости зерновых культур : сб. науч. тр. Краснодар : КНИИСХ, 1988. С. 42–47.
  19. Ионова Е. В., Самофалова Н. Е. Развитие корневой системы озимой твердой пшеницы в ювенильный период // Зерновое хозяйство России. Зерноград : Аграрный науч. центр «Донской», 2010. № 1. С. 19–22.
  20. Лисицын Е. М., Амунова О. С. Генетическое разнообразие сортов яровой мягкой пшеницы по алюмоустойчивости // Вавилов. журн. генетики и селекции. 2014. Т. 18, № 3. С. 497–505.
- Effect of N,O,S-containing Heterocyclic Compounds on Growth of Root System of *Triticum aestivum* L.**
- V. V. Korobko, N. V. Pchelintseva, E. A. Samsonova, S. D. Batalin, M. A. Lunejva**
- Valeria V. Korobko, ORCID 0000-0002-0444-8238, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, v.v.korobko@mail.ru,
- Nina V. Pchelintseva, ORCID 0000-0002-5830-9807, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, pchelintzevanv555@mail.ru
- Elena A. Samsonova, ORCID 0000-0002-2621-0992, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, elena.smsnv@mail.ru
- Sergey D. Batalin, ORCID 0000-0001-6771-230X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, batalinsd@bk.ru
- Marina A. Luneva, ORCID 0000-0001-9476-4658, Saratov Regional Base Medical College, Saratov, 410012, Russia, menshovama777@mail.ru
- Conducted biological testing of synthetic heterocyclic compounds: 2-benzoylmethyl-3-benzoyl-2-phenylaziridine, 2-benzoyl-3,5-diphenyl-4-chlorofuran and 2-amino-4(1,3-diphenyl-2-chloropropene-1-one-3-yl)-5-phenyl-1,3-thiazole. The investigated



compounds are members of three series of heterocyclic compounds and obtained at the Department of Organic and Bioorganic Chemistry National Research Saratov State University. The concentration of substances established by the molecular weight, in the three specific to physiologically active substances acting doses:  $10^{-6}$  M,  $10^{-9}$  M,  $10^{-12}$  M. The objects of the study were the seedlings of spring wheat *Triticum aestivum* L. To determine the physiological activity of test compounds, a comparative analysis of the morphometric growth and development of the root system of experimental and control plants was used. Based on the study, 2-benzoylmethyl-3-benzoyl-2-phenylaziridine and 2-amino-4(1,3-diphenyl-2-chloropropen-1-one-3-yl)-5-phenyl-1,3-thiazole positively affect the growth of the root system. In this case, the stimulating effect on the growth of the main root in length is more significant than on the growth of the root system. Inhibitory effect on the growth of the root system was provided by 2-benzoyl-3,5-diphenyl-4-chlorofuran in a concentration of  $10^{-6}$  M. Solutions of other concentrations of this compound stimulated the growth of the root system in length. It was found that 2-amino-4(1,3-diphenyl-2-chloropropen-1-one-3-yl)-5-phenyl-1,3-thiazole  $10^{-9}$  M and 2-benzoylmethyl-3-benzoyl-2-phenylaziridine  $10^{-6}$  M and  $10^{-12}$  M contribute to an increase in the index of root-maintenance seedlings. In other variants of the experiment, this indicator of growth and development of experimental plants is lower than that of control plants. All test compounds had an overwhelming effect on the weight of the root system of plants. Analysis of the growth rate curves of the root system of seedlings showed that differences in the growth rate of the root system of experimental and control plants appear on the 10th day of the experiment. The maximum growth rate is characterized by sprouts cultivated on solutions of 2-benzoylmethyl-3-benzoyl-2-phenylaziridine ( $10^{-6}$  M) and 2-amino-4(1,3-diphenyl-2-chloropropen-1-one-3-yl)-5-phenyl-1,3-thiazole ( $10^{-6}$  M and  $10^{-9}$  M). 2-benzoyl-3,5-diphenyl-4-chlorofuran at a concentration of  $10^{-6}$  M does not significantly affect the rate of growth of the root system. Analysis of the results leads to the conclusion that the tested synthetic heterocyclic compounds have regulatory activity. Laboratory research can serve as a basis for further studies the physiological properties of these compounds.

**Key words:** heterocyclic compounds, growth regulators, biological testing, plant growth and development.

---

**Образец для цитирования:**

Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Самсонова Е. А., Баталин С. Д., Лунёва М. А. Влияние N,O,S-содержащих гетероциклических соединений на рост корневой системы проростков *triticum aestivum* L. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 45–51. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-45-51.

**Cite this article as:**

Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Samsonova E. A., Batalin S. D., Lunejva M. A. Effect of N,O,S-containing Heterocyclic Compounds on Growth of Root System of *Triticum aestivum* L. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 45–51 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-45-51.

---



УДК 579.8:57.063.7

## КОЛЛЕКЦИЯ РИЗОСФЕРНЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ИБФРМ РАН: РЕВИЗИЯ ШТАММОВ БАКТЕРИЙ РОДА *AZOSPIRILLUM* НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА НУКЛЕОТИДНЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ ГЕНА 16S рРНК



С. Н. Голубев, Е. В. Дубровская, О. В. Турковская

Голубев Сергей Николаевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, [sgolubev@rambler.ru](mailto:sgolubev@rambler.ru)

Дубровская Екатерина Викторовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологической биотехнологии, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, [dubrovskaya\\_e@ibppm.ru](mailto:dubrovskaya_e@ibppm.ru)

Турковская Ольга Викторовна, доктор биологических наук, профессор, заведующий лабораторией экологической биотехнологии, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, [turkovskaya\\_o@ibppm.ru](mailto:turkovskaya_o@ibppm.ru)

Коллекция ИБФРМ РАН поддерживает уникальный фонд бактериальных штаммов рода *Azospirillum*, известного своим биотехнологическим потенциалом. Динамично развивающаяся систематика этого рода требует проверки и уточнения таксономического положения изолятов, хранящихся в коллекции на протяжении длительного времени. В результате проведен сравнительный анализ полноразмерных генов 16S рРНК, который в совокупности с морфологическими, культуральными, физиолого-биохимическими свойствами, а также данными ДНК-ДНК гибридизации позволил подтвердить или установить видовую принадлежность тестируемых штаммов азоспирилл. Обнаружены представители 2 предполагаемых новых видов этого рода.

**Ключевые слова:** *Azospirillum*, ген 16S рРНК, ДНК-ДНК гибридизация

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-52-59

### Введение

Коллекция ризосферных микроорганизмов ИБФРМ РАН (акроним IBPPM; [www.collection.ibppm.ru](http://www.collection.ibppm.ru), <http://ckp-rg.ru>) является специализированным научным депозитарием, деятельность которого направлена на накопление и сохранение непатогенных бактерий, выделенных главным образом из ризосферы растений. Коллекция зарегистрирована во Всемирной федерации коллекций культур (World Federation for Culture Collections, WFCC, #975) и во Всемирном центре данных о микроорганизмах (World Data Centre for Microorganisms, WDCM, #1021).

Ядро коллекции составляет крупное собрание бактерий рода *Azospirillum*, насчитывающее в настоящее время порядка 150 культур. Это

штаммы азоспирилл, выделенные в основном из-под диких и культурных злаков, произрастающих в Саратовской области – одном из ведущих регионов России по селекции и выращиванию сельскохозяйственных культур. Есть изоляты из Бразилии, Индии, Сенегала, США и Эквадора. Типовые штаммы представлены двенадцатью из семнадцати описанных к настоящему времени видов азоспирилл с валидно опубликованными названиями: *A. lipoferum*, *A. brasilense*, *A. halopraeferens*, *A. doebereineriae*, *A. oryzae*, *A. melinis*, *A. canadense*, *A. zaeae*, *A. picis*, *A. thiophilum*, *A. formosense* и *A. fermentarium*. В таких известных биоресурсных центрах, как, например, ATCC (American Type Culture Collection, [www.lgcstandards-atcc.org](http://www.lgcstandards-atcc.org)) и DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen, [www.dsmz.de](http://www.dsmz.de)) общий фонд представителей рода *Azospirillum* составляет 14 и 27 штаммов, из них типовых 3 и 6 соответственно.

Род *Azospirillum* относится к семейству *Rhodospirillaceae*, входящему в порядок *Rhodospirillales* класса *Alphaproteobacteria*. Обычно представители этого таксона – подвижные граммотрицательные палочко- или спиралевидные неспорообразующие диазотрофы, накапливающие гранулы поли-β-гидроксипутирата. Основные жирные кислоты представлены C<sub>16:0</sub>, C<sub>16:0</sub><sup>3</sup>-ОН, C<sub>18:1</sub><sup>2</sup>-ОН, C<sub>14:0</sub><sup>3</sup>-ОН/iso-C<sub>16:1</sub>, C<sub>16:1</sub><sup>ω7c</sup>/C<sub>16:1</sub><sup>ω6c</sup> и C<sub>18:1</sub><sup>ω7c</sup>/C<sub>18:1</sub><sup>ω6c</sup>; основной дыхательный хинон – Q-10. ГЦ-состав ДНК варьирует от 64 до 71 мол. % [1–3].

Бактерии рода *Azospirillum* – общепризнанные стимуляторы роста растений. Они являются модельными объектами в исследованиях феномена растительно-микробной ассоциативности. В ассоциации с растениями эти бактерии демонстрируют свою полезность для очистки почвы от поллютантов и предотвращения почвенной эрозии [4–6]. Наиболее широко представители этого рода известны в качестве биоудобрений, успешно применяемых на коммерческом уровне в сельском хозяйстве [7]. Вместе с тем создание новых бактериальных препаратов, в составе ко-



торых присутствуют азоспириллы, остается актуальным по ряду причин. Во-первых, из-за возрастающего техногенного загрязнения окружающей среды, требующего перехода на экологически рациональное сельское хозяйство, и роста цен на химические удобрения [8]. Во-вторых, из-за особенностей взаимодействия видов/штаммов азоспирилл с различными видами растений [9]. В-третьих, из-за влияния почвенно-климатических условий на растительно-бактериальные взаимодействия [10].

Оптимальным источником отбора перспективных в качестве биоудобрений природных штаммов азоспирилл (как и представителей других бактериальных родов), адаптированных к конкретным условиям существования, могут стать специализированные коллекции, подобные нашей, объединенные в единую сеть. Работа в этом направлении уже начата силами специалистов коллекций культур Западной Европы и Российской Федерации и реализована в виде Общевропейской сети ризосферных ресурсов (Pan-European Rhizosphere Network, PERN, <http://www.pern-brio.eu>), предназначенной для поддержки как научных исследований микробиома ризосферы, так и практической биотехнологии [11]. Сохранение и изучение биоразнообразия азоспирилл на базе Коллекции ризосферных микроорганизмов, интегрированной в сеть PERN, позволит систематизировать информацию о степени полезности/необходимости штаммов бактерий и их отдельных свойств для различных видов растений и условий окружающей среды, лучше понимать взаимодействия в системе растения-бактерии и, следовательно, предоставит возможность управления аграрными экосистемами.

Цель настоящей работы заключалась в пополнении таксономически значимых свойств штаммов азоспирилл из Коллекции ризосферных микроорганизмов результатами анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК и последующей корректировке таксономического положения изолятов на основании совокупности полученных гено- и фенотипических данных.

### Материал и методы

Бактериальные культуры рода *Azospirillum*, использованные в этой работе (табл. 1), культивировали на чашках с картофельным агаром. Выделение геномной ДНК из единичной колонии бактериальной культуры осуществляли с помощью набора реагентов Genomic DNA Purification Kit (Fermentas), следуя протоколу производителя. Полноразмерный ген 16S рРНК амплифицировали на термоциклере T100™ (Bio-Rad Laboratories,

США) с использованием набора праймеров 27f: 5'-AGAGTTTGATCMTGGCTCAG-3' и 1492r: 5'-TACGGYTACSTTGTACGACTT-3' [12]. Реакционную смесь готовили, применяя набор 2×PCR Master Mix (Fermentas), как рекомендовано производителем. Наличие ПЦР-продуктов ожидаемого размера проверяли электрофорезом в 0,7% агарозном геле на трис-ацетатном буфере в соответствии с рекомендациями [13], применяя в качестве маркеров молекулярных размеров набор фрагментов ДНК FastRuler™ DNA Ladder, High Range (Fermentas). Визуализацию и документирование результатов гель-электрофореза осуществляли посредством системы BDA digital (Biomera, Германия). Определение нуклеотидной последовательности полученных ПЦР-продуктов проводили в научно-производственной компании «Синтол» (Москва, [www.syntol.ru](http://www.syntol.ru)) на секвенаторе ABI 3130xl (Applied Biosystems Inc., США) с использованием набора BigDye Terminator v 3.1 Cycle Sequencing Kit (Applied Biosystems Inc., США) в соответствии с протоколом производителя. Поиск гомологов и расчет величин попарного сходства нуклеотидных последовательностей этого гена проводили на сервере AzBioCloud (<http://www.ezbiocloud.net>) [14]. Реконструкцию филогенетических деревьев осуществляли с помощью MEGA 6 [15].

Для дот-гибридизации ДНК-ДНК использовали нитроцеллюлозные фильтры (BA-85/20, S&S). Мечение ДНК (<sup>3</sup>H-дезоксинуклеотидтрифосфаты) «ник»-трансляцией, нанесение ДНК на фильтры и гибридизацию проводили по традиционным методикам [13, 16, 17].

### Результаты и их обсуждение

Предварительная идентификация тестируемых в настоящей работе штаммов рода *Azospirillum* из Коллекции ризосферных микроорганизмов (см. табл. 1) была осуществлена сотрудниками группы коллекционных культур ИБФРМ, заложившими основу этого уникального собрания бактерий [18]. Все штаммы – микроаэрофилы. По Граму красились отрицательно и имели присущие азоспириллам морфологические признаки: короткие палочки (~1.0×1.5 мкм), округлые на концах, спиральной формы, с характерным винтообразным движением. Их колонии на диагностической малатно-солевой среде мелкие (Ø 2–3 мм), сухие, полупрозрачные, белые или слегка розовые, похожие на таковые у *A. lipoferum*, *A. brasilense* и *A. doebereineriae* [19]. На среде с конго-красным – красителем, который, как известно, адсорбируется клетками таких видов, как *A. brasilense*, *A. lipoferum*,



Таблица 1

Характеристика штаммов рода *Azospirillum* из Коллекции ризосферных микроорганизмов ИБФРМ РАН

Шифр штамма (Кат. №)	Источник выделения	Предварительная идентификация	
		Таксон	Дифференциально-диагностические признаки
SR7 (IBPPM4)	<i>Dactylis glomerata</i> , корни	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 25% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR15 (IBPPM7)	<i>Dactylis glomerata</i> , корни	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 74% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup> [18]
SR41 (IBPPM33)	<i>Triticum aestivum</i> (Альбидум 43), корни	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 75% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR50 (IBPPM17)	<i>Triticum aestivum</i> (Саратовская 52), корни	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 71% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR55 (IBPPM18)	<i>Triticum durum</i> (Харьковская 46), корни	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 100% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup> [18]
SR57 (IBPPM41)	<i>Triticum aestivum</i> (Опал 69), корни	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические
SR80 (IBPPM24)	<i>Triticum aestivum</i> (Саратовская 49), проростки	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 80% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup> [18]
SR88 (IBPPM25)	<i>Triticum durum</i> (Харьковская 46), проростки	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 73% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR96 (IBPPM53)	<i>Triticum durum</i> (Меянопус 1861), проростки	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические
SR100 (IBPPM28)	<i>Secale cereale</i> (Одесская), проростки	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 18% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR103 (IBPPM29)	<i>Avena sativa</i> (Руслан), корни	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические
SR105 (IBPPM294)	<i>Avena sativa</i> (Укосный 550), проростки	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические
SR108 (IBPPM297)	<i>Zea mays</i> (Саратовская 167-Б), проростки	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические
SR109 (IBPPM430)	<i>Zea mays</i> (Зубовидная), проростки	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 78% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR111 (IBPPM31)	<i>Panicum miliaceum</i> (Саратовское 853), корни	<i>A. brasilense</i>	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические; 70% гомология с ДНК <i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>
SR115 (IBPPM32)	<i>Sorghum saccharatum</i> (Саратовское сахарное), проростки	<i>Azospirillum</i> sp.	Культуральные, морфологические и физиолого-биохимические



*A. doebereinae*, *A. largimobile*, они очень мелкие ( $\varnothing$  0,5–2 мм), ярко-красного цвета, сухой консистенции, округлые или неправильной формы с волнистым краем, морщинистой поверхностью и бороздами, расходящимися радиально из центра колонии. На картофельном агаре колонии среднего размера ( $\varnothing$  2–8 мм), округлые, полупрозрачные с плотным центром, сначала непигментированные, а позднее окрашивающиеся в розоватый цвет. Подобная морфология колоний на этой среде присуща *A. lipoferum*, *A. brasilense* и *A. doebereinae* [19]. По физиолого-биохимическим свойствам идентифицируемые штаммы были ближе к *A. brasilense* (табл. 2). Но при этом следует учитывать, что на момент идентификации было описано только 4 вида азоспирилл: *A. brasilense*, *A. lipoferum*, *A. halopraeferens* и *A. amazonense*, последний из которых был реклассифицирован в *Nitrospirillum amazonense* [1]. Высокая степень сходства ДНК штаммов SR15, SR41, SR50, SR55, SR80, SR88, SR109 и SR111 с типовым штаммом *A. brasilense* Sp7 позволила отнести их к виду *A. brasilense* (см. табл. 1). Согласно [20] ДНК-ДНК гибридизация рекомендована как метод для определения бактерий на уровне вида, а 70% уровень подобия ДНК – как условная граница разделения видов. В отсутствии значимых генотипических данных идентифицировать до вида оставшиеся штаммы не представлялось возможным, и они были определены как *Azospirillum* sp.

В настоящее время назрела необходимость проверки таксономического положения штаммов азоспирилл, на протяжении долгого времени поддерживаемых в Коллекции ризосферных микроорганизмов, что особенно актуально на фоне увеличившегося числа (до 17) описанных видов этого рода бактерий с валидно опубликованными названиями [3]. Для этой цели подходящим и достаточно надежным методом (хотя и имеющим некоторые ограничения) является филогенетический анализ, основанный на сравнении полноразмерных нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК [14, 21].

Согласно проведенному филогенетическому анализу (рисунок) все исследуемые штаммы занимают прочное положение среди представителей рода *Azospirillum* и группируются с типовым штаммом вида *A. brasilense*. Однако внутри этого кластера наблюдается разделение штаммов на 2 субклады. Одна из них, наряду с типовым штаммом вида, включает штаммы SR15, SR41, SR50, SR55, SR80, SR88, SR109 и SR111, которые ранее на основании совокупности морфологических, культуральных и физиолого-биохимических свойств, а также данных ДНК-ДНК гибридизации были отнесены к виду *A. brasilense*. В эту

же кладу вошли штаммы SR57, SR96, SR103, SR108 и SR115, тяготеющие к вышеуказанному виду азоспирилл по своим фенотипическим признакам. При этом нуклеотидные последовательности гена 16S рРНК всех этих 13 штаммов практически идентичны. Уровень их сходства выше пороговой величины 98,65%, предложенной для разграничения видов прокариот [21] и используемой в обновленной версии облачного сервиса EzBioCloud (<http://www.ezbiocloud.net>) [14], отмечается только в отношении типового штамма вида *A. brasilense*, составляя 99,72–99,78%. Штамм SR105 не так тесно связан с типовым штаммом *A. brasilense* по сравнению с остальными представителями рассматриваемой субклады. Но эта связь все равно не выходит за пределы вида: значимый уровень сходства SR105 имеет только с *A. brasilense* (98,98%). Перечень выявленных у штамма SR105 морфологических, культуральных и физиолого-биохимических свойств не противоречит результатам анализа гена 16S рРНК. Важно подчеркнуть, что в геноме типового штамма *A. brasilense* обнаружено несколько копий гена 16S рРНК: на хромосоме локализовано 2 копии, на плазидах ABSP7\_p1 – 3 копии, ABSP7\_p2 – 2 копии и на ABSP7\_p3 – 3 копии (NCBI, Bioproject “*Azospirillum brasilense* strain: Sp7 Genome sequencing”, Accession PRJNA293508, ID 293508). Тем не менее их сравнение между собой посредством алгоритма попарного глобального выравнивания, рекомендованного для использования в таксономических целях [14, 21, 24], показывает уровень сходства в диапазоне 98,61–100%, то есть практически не выходит за пределы внутривидовой нормы, предложенной в [21]. Отмеченный факт согласуется с результатами оценки изменчивости гена 16S рРНК в геномах *Azospirillum* sp. B510, *A. thiophilum* BV-S<sup>T</sup>, *A. brasilense* Sp7<sup>T</sup>, *A. brasilense* Az39 и *A. lipoferum* 4B [25], согласно которым самая высокая степень внутригеномной дивергенции гена имело место в последнем случае – 1,73%, не превышая в остальных 0,90%. Отличие диапазона величин сходства различных копий гена 16S рРНК в геноме *A. brasilense* Sp7<sup>T</sup> (99,10–100%) по сравнению с аналогичными данными, полученными нами (98,61–100%), объясняется способом расчета: авторы цитируемого исследования для этих целей использовали значения матрицы идентичности, генерируемой в результате множественного выравнивания нуклеотидных последовательностей. Таким образом, на основании имеющейся информации можно сделать заключение о принадлежности штаммов SR15, SR41, SR50, SR55, SR57, SR80, SR88, SR96, SR103, SR105, SR108, SR109, SR111 и SR115 к виду *A. brasilense*.



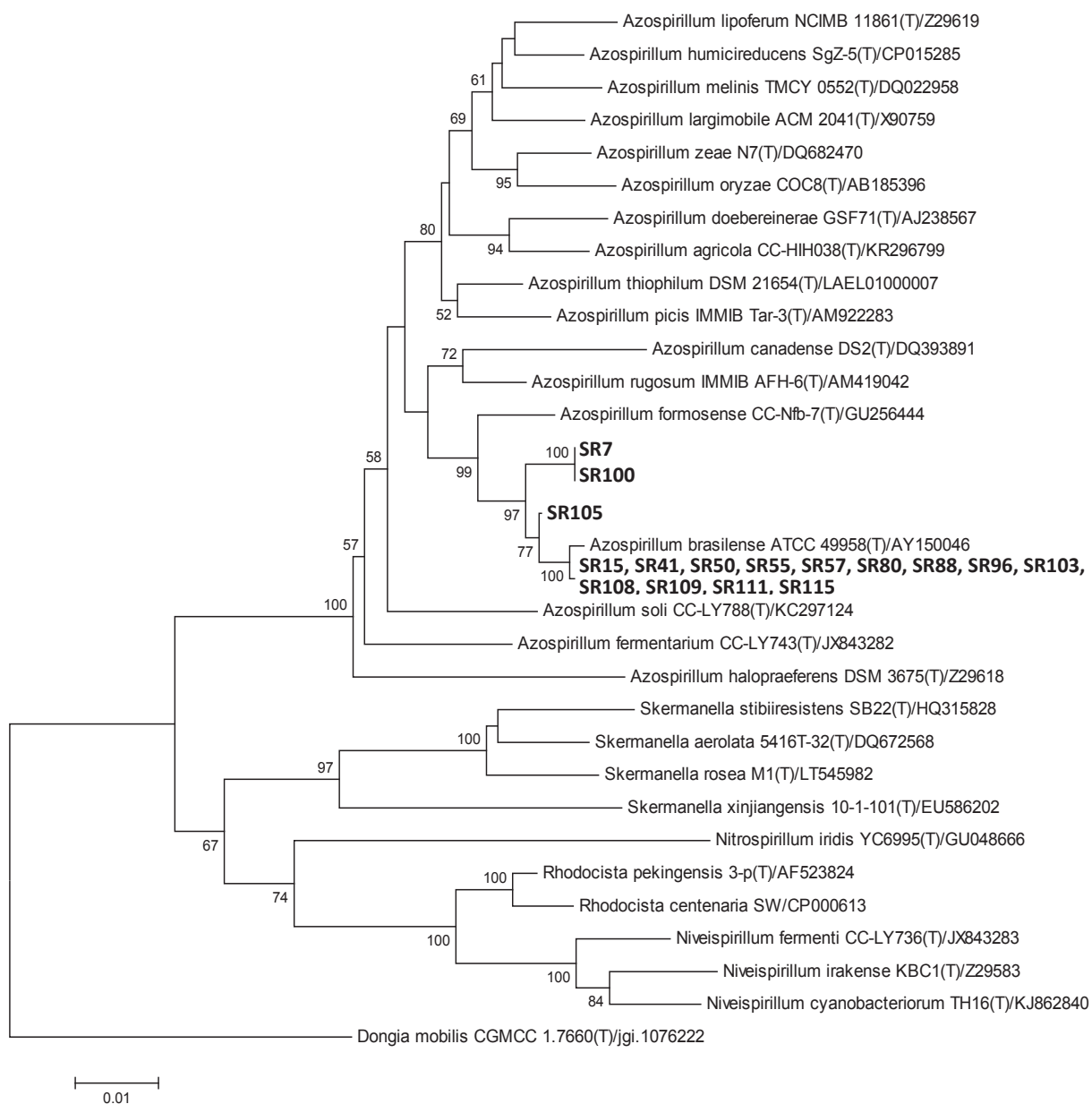
Таблица 2

Физиологические и биохимические характеристики, дифференцирующие виды внутри рода *Azospirillum*

Штаммы	Оксидаза	Каталаза	Уреаза	Гидролиз желатина	Рост с 3% NaCl	Потребность в биотине	Утилизация единственных источников углерода						
							ARA	GAL	GLU	FRU	MAN	SOR	GLY
SR7, SR15-SR115	+	+	+	-	v	-	v	-	+	-	-	-	+
<i>A. brasilense</i> Sp7 <sup>T</sup>	+	+	+	-	v	-	v	v	+	-	-	-	+
<i>A. lipoferum</i> Sp59b <sup>T</sup>	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>A. halopraeferens</i> Au4 <sup>T</sup>	+	+	+	н.о.	+	+	v	-	+	+	-	-	+
<i>A. largimobile</i> ACM2041 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>A. doebereineriae</i> GSF71 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	-	+	v	+	+	+	+	+
<i>A. oryzae</i> COC8 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	-	+
<i>A. melinis</i> TMCY0552 <sup>T</sup>	н.о.	н.о.	н.о.	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>A. canadense</i> DS2 <sup>T</sup>	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>A. zeae</i> N7 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	v	+	+	+	+
<i>A. rugosum</i> IMMIB AFH-6 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	н.о.	-	-	-	-	-	-	+
<i>A. picis</i> IMMIB TAR-3 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>A. thiophilum</i> BV-S <sup>T</sup>	+	+	-	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+
<i>A. formosense</i> CC-Nfb-7 <sup>T</sup>	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+
<i>A. humicireducens</i> SgZ-5 <sup>T</sup>	+	+	+	-	-	-	+	н.о.	+	н.о.	н.о.	+	н.о.
<i>A. fermentarium</i> CC-LY743 <sup>T</sup>	+	+	+	-	+	-	+	-	-	н.о.	н.о.	+	-
<i>A. soli</i> CC-LY788 <sup>T</sup>	+	+	н.о.	н.о.	-	н.о.	н.о.	н.о.	-	н.о.	н.о.	н.о.	-
<i>A. agricola</i> CC-ННН038 <sup>T</sup>	+	+	+	+	-	н.о.	+	-	-	+	+	-	+

Примечание. Характеристики типовых штаммов получены из [1] и оригинальных работ по описанию видов азоспирилл, включая [2, 3]. Все исследуемые, а также типовые штаммы известных видов азоспирилл накапливают в клетках гранулы поли-β-гидроксибутирата и все они способны к нитратредукции. ARA – L-арабиноза, GAL – D-галактоза, GLU – D-глюкоза, FRU – D-фруктоза, MAN – D-маннит, SOR – D-сорбит, GLY – глицерин, “+” – положительный, “-” – отрицательный, v – варибельный, н.о. – не определяли.





Филограмма изолятов SR7, SR15, SR41, SR50, SR55, SR57, SR80, SR88, SR96, SR100, SR103, SR105, SR108, SR109, SR111 и SR115, основанная на сравнении нуклеотидных последовательностей гена 16S рПНК. Для построения филограммы использован метод объединения соседей [22], для расчета эволюционных расстояний – трехпараметрическая модель Тамуры [23] с учетом неравномерности скоростей замен в последовательностях, следующего гамма-распределению. Указаны значения статистической достоверности порядка ветвления (бутстрэп тест) для 1000 альтернативных деревьев ( $\geq 50\%$ ). Номера последовательностей в GenBank приведены после названий штаммов. Масштаб: одна замена на каждые 100 нуклеотидов

Отдельную субкладу в кластере *A. brasilense* формируют штаммы SR7 и SR100. Несмотря на то что указанные штаммы филогенетически близки виду *A. brasilense* и по выявленным фенотипическим признакам не отличаются от его типичных представителей, они, вероятно, не принадлежат этому таксону. На это указывают результаты, полученные с применением двух классических подходов определения границ

прокариотического вида, используемых в современной таксономии, – анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рПНК и ДНК-ДНК гибридизации. Так, наилучшее сходство по гену 16S рПНК SR7 и SR100 показывают с типовым штаммом *A. brasilense*: 98,22 и 98,25% соответственно, что находится ниже видового порога отсека в 98,65% согласно [21]. ДНК-ДНК гомология SR7 и SR100 в отношении типового



штамма *A. brasilense* составила 25 и 18% соответственно, в то время как к одному виду, как правило, относят штаммы, имеющие не менее 70% сходства [20]. Учитывая данные перекрестной ДНК-ДНК гибридизации, согласно которым SR7 и SR100 обладают 56% уровнем гомологии, указанные штаммы, вероятно, являются представителями разных видов. Таким образом, представленные результаты дают основание рассматривать SR7 и SR100 в качестве претендентов на выделение в новые виды внутри рода *Azospirillum*. Окончательное решение по этому вопросу может быть сделано только в рамках так называемого «полифазного» подхода, то есть получив комплекс таксономически значимых характеристик, позволяющих отличать предполагаемые новые виды друг от друга и от ранее описанных видов азоспирилл на уровне гено- и фенотипа, а также пополнив каждый из таких таксонов несколькими независимо выделенными представителями [26].

### Заключение

Таксономическая характеристика 16 штаммов азоспирилл, поддерживаемых в Коллекции ризосферных микроорганизмов, дополнена результатами анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рРНК. С учетом совокупности полученных данных подтверждена принадлежность SR15, SR41, SR50, SR55, SR80, SR88, SR109, SR111 к виду *A. brasilense*. Осуществлена видовая дифференциация (до *A. brasilense*) нескольких штаммов *Azospirillum* sp.: SR57, SR96, SR103, SR105, SR108 и SR115. Представлены свидетельства возможной принадлежности штаммов SR7 и SR100 к новым видам рода *Azospirillum*, но близкородственным *A. brasilense*.

### Список литературы

1. Baldani J. I., Videira S. S., Dos Santos Teixeira K. R., Reis V. M., De Oliveira A. L. M., Schwab S., De Souza E. M., Pedraza R. O., Baldani V. L. D., Hartmann A. The family *Rhodospirillaceae* // The Prokaryotes: Alphaproteobacteria and Betaproteobacteria / eds. E. Rosenberg, E.F. DeLong, S. Lory, E. Stackebrandt, F. Thompson. Berlin ; Heidelberg : Springer, 2014. P. 533–618.
2. Lin S.-Y., Hameed A., Liu Y.-C., Hsu Y.-H., Lai W.-A., Shen F.-T., Young C.-C. *Azospirillum soli* sp. nov., a nitrogen-fixing species isolated from agriculture soil // Intern. J. Syst. Evol. Microbiol. 2015. Vol. 65. P. 4601–4607.
3. Lin S.-Y., Liu Y.-C., Hameed A., Hsu Y.-H., Huang H.-I., Lai W.-A., Young C.-C. *Azospirillum agricola* sp. nov., a nitrogen-fixing species isolated from cultivated soil // Intern. J. Syst. Evol. Microbiol. 2016. Vol. 66. P. 1453–1458.
4. Huang X.-D., El-Alawi Y., Penrose D. M., Glick B. R., Greenberg B. M. Responses of three grass species to creosote during phytoremediation // Environ. Pollut. 2004. Vol. 130. P. 453–463.
5. Huang X.-D., El-Alawi Y., Penrose D. M., Glick B. R., Greenberg B. M. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils // Environ. Pollut. 2004. Vol. 130. P. 465–476.
6. Муратова А. Ю., Турковская О. В., Антонюк Л. П., Макаров О. Е., Позднякова Л. И., Игнатов В. В. Нефтеокисляющий потенциал ассоциативных ризобактерий рода *Azospirillum* // Микробиология. 2005. Т. 74, № 2. С. 248–254.
7. Mehnaz S. *Azospirillum* : A Biofertilizer for Every Crop // Plant Microbes Symbiosis: Applied Facets / ed. N. K. Arora. New Delhi : Springer, 2015. P. 297–314.
8. Hungria M., Campo R. J., Souza E. M., Pedroza F. O. Inoculation with selected strains of *Azospirillum brasilense* and *A. lipoferum* improves yields of maize and wheat in Brazil // Plant Soil. 2010. Vol. 331. P. 413–425.
9. Pereg L., de-Bashan L. E., Bashan Y. Assessment of affinity and specificity of *Azospirillum* for plants // Plant Soil. 2016. Vol. 399. P. 389–414.
10. Lucy M., Reed E., Glick B. R. Applications of free living plant growth-promoting rhizobacteria // Antonie van Leeuwenhoek. 2004. Vol. 86. P. 1–25.
11. Declerck S., Willems A., Heijden van der M. G., Varese G. C., Turkovskaya O., Evtushenko L., Ivshina I., Desmeth P. PERN : An EU-Russia initiative for rhizosphere microbial resources // Trends Biotechnol. 2015. Vol. 33. P. 377–380.
12. Lane D. J. 16S/23S rRNA sequencing // Nucleic acid techniques in bacterial systematics / eds. E. Stackebrandt, M. Goodfellow. Chichester : John Wiley and Sons, 1991. P. 115–175.
13. Маниатис Т., Фрич Э., Сэмбрук Дж. Методы генетической инженерии. Молекулярное клонирование : пер. с англ. М. : Мир, 1984. 480 с.
14. Yoon S. H., Ha S. M., Kwon S., Lim J., Kim Y., Seo H., Chun J. Introducing EzBioCloud : A taxonomically united database of 16S rRNA and whole genome assemblies // Intern. J. Syst. Evol. Microbiol. 2017. Vol. 67. P. 1613–1617.
15. Tamura K., Stecher G., Peterson D., Filipiński A., Kumar S. MEGA6 : Molecular Evolutionary Genetics Analysis version 6.0 // Mol. Biol. Evol. 2013. Vol. 30. P. 2725–2729.
16. Методы общей бактериологии / под ред. Ф. Герхарда [и др.] : в 3 т. М. : Мир, 1984. Т. 3. 264 с.
17. Nucleic acid hybridization : a practical approach / eds. B. D. Hames, S. J. Higgins. Oxford ; Washington, DC : I.R.S. Press, 1985. 245 p.
18. Позднякова Л. И., Каневская С. В., Леванова Г. Ф., Барышева Н. Н., Пилипенко Т. Ю., Богатырев В. А., Федорова Л. С. Таксономическое изучение азоспирилл, выделенных из злаков Саратовской области // Микробиология. 1988. Т. 57, № 2. С. 275–278.
19. Hartmann A., Baldani J. I. The genus *Azospirillum* // The Prokaryotes. A handbook on the biology of bacteria /



- eds. M. Dworkin, S. Falkow, E. Rosenberg, K-H. Schleifer, E. Stackebrandt. New York : Springer, 2006. Vol. 5. P. 115–140.
20. Wayne L. G., Brenner D. J., Colwell R. R., Grimont P. A. D., Kandler O., Krichevsky M. I., Moore L. H., Moore W. E. C., Murray R. G. E., Stackebrandt E., Starr M. P., Truper H. G. Report of the ad hoc committee on reconciliation of approaches to bacterial systematics // Intern. J. Syst. Bacteriol. 1987. Vol. 37. P. 463–464.
  21. Kim M., Oh H. S., Park S. C., Chun J. Towards a taxonomic coherence between average nucleotide identity and 16S rRNA gene sequence similarity for species demarcation of prokaryotes // Intern. J. Syst. Evol. Microbiol. 2014. Vol. 62. P. 716–721.
  22. Saitou N., Nei M. The neighbor-joining method : A new method for reconstructing phylogenetic trees // Mol. Biol. Evol. 1987. Vol. 4. P. 406–425.
  23. Tamura K. Estimation of the number of nucleotide substitutions when there are strong transition-transversion and G+C-content biases // Mol. Biol. Evol. 1992. Vol. 9. P. 678–687.
  24. Tindall B. J., Rossello-Mora R., Busse H.-J., Ludwig W., Kämpfer P. Notes on the characterization of prokaryote strains for taxonomic purposes // Intern. J. Syst. Evol. Microbiol. 2010. Vol. 60. P. 249–266.
  25. Maronichea G. A., García J. E., Salcedo F., Creus C. M. Molecular identification of *Azospirillum* spp. : Limitations of 16S rRNA and qualities of *rpoD* as genetic markers // Microbiol. Res. 2017. Vol. 195. P. 1–10.
  26. Oren A., Garrity G. M. Then and now: a systematic review of the systematics of prokaryotes in the last 80 years // Antonie van Leeuwenhoek. 2014. Vol. 106. P. 43–56.

### Rhizosphere Microorganisms' Collection of IBPPM RAS: Revision of *Azospirillum* Strains Based on 16S rRNA Gene Sequence Analysis

S. N. Golubev, E. V. Dubrovskaya, O. V. Turkovskaya

Sergey N. Golubev, ORCID iD 0000-0002-0021-4936, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Science, 13, Entuziastov Ave., Saratov, 410049, Russia, sngolubev@rambler.ru

Ekaterina V. Dubrovskaya, ORCID iD 0000-0001-7944-6483, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Science, 13, Entuziastov Ave., Saratov, 410049, Russia, dubrovskaya\_e@ibppm.ru

Olga V. Turkovskaya, ORCID iD 0000-0003-4501-4046, Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Science, 13, Entuziastov Ave., Saratov, 410049, Russia, turkovskaya\_o@ibppm.ru

The IBPPM Collection maintains unique pool of bacterial strains related to *Azospirillum* genus, notable for its biotechnological potential. Progressively developing systematics of this genus requires checking and clarifying the taxonomic position for long-term stored isolates in the collection. Consequently, the species membership was confirmed or defined in the tested *Azospirillum* strains using a comparative analysis of their full-length 16S rRNA genes combined with morphological, cultural, physiological and biochemical properties, as well as DNA-DNA hybridization data. Members of two proposed new *Azospirillum* species were found.

**Key words:** *Azospirillum*, 16S rRNA gene, DNA-DNA hybridization.

#### Образец для цитирования:

Голубев С. Н., Дубровская Е. В., Турковская О. В. Коллекция ризосферных микроорганизмов ИБФРМ РАН : ревизия штаммов бактерий рода *Azospirillum* на основе анализа нуклеотидных последовательностей гена 16S рPHK // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 52–59. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-52-59.

#### Cite this article as:

Golubev S. N., Dubrovskaya E. V., Turkovskaya O. V. Rhizosphere Microorganisms' Collection of IBPPM RAS: Revision of *Azospirillum* Strains Based on 16S rRNA Gene Sequence Analysis. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 52–59 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-52-59.



УДК 582.675.1:57.063.7:631.547.4

## ОСОБЕННОСТИ ЦВЕТЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ И ФОРМ РОДА *CLEMATIS* L. КОЛЛЕКЦИИ НИКИТСКОГО БОТАНИЧЕСКОГО САДА

Н. В. Зубкова

Зубкова Наталья Васильевна, научный сотрудник лаборатории цветоводства, Ордена Трудового Красного Знамени Никитский ботанический сад – Национальный научный центр Российской академии наук, Ялта, clematisnbs@mail.ru

Приведены результаты исследований ритмов цветения 14 видов и 2 форм рода *Clematis* L. в условиях интродукции. Изученные виды и формы по срокам начала цветения разделены на четыре группы: очень ранние, ранние, средние и поздние. По продолжительности цветения выделено три группы: короткоцветущие (до 40 дней – 5 видов, 2 формы); среднецветущие (40–75 дней – 5 видов) и длительноцветущие (более 80 дней – 4 вида). Проанализированы суммы активных температур воздуха выше 5°C и 10°C на даты наступления фазы цветения разных по срокам цветения видов и форм, а также влияния факторов метеословия года на продолжительность цветения.

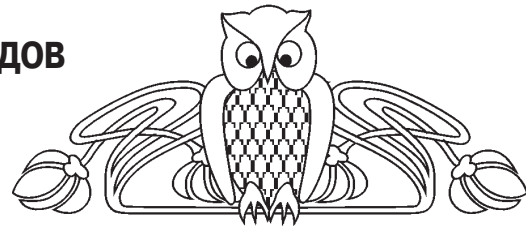
**Ключевые слова:** *Clematis* L., виды, формы, интродукция, фазы «начало цветения», «конец цветения», продолжительность цветения, суммы активных температур, метеорологические условия.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-60-64

Интродукция культурных растений и их дикорастущих сородичей с целью сохранения, изучения и широкого использования в селекции, а также обогащения культурной флоры Южного берега Крыма (ЮБК), является одним из основных направлений научно-исследовательской работы Никитского ботанического сада (НБС) [1].

Большой интерес в этом плане представляют дикорастущие виды рода *Clematis* L. (Ranunculaceae Juss.), так как наряду с высокой декоративной ценностью они отличаются достаточной экологической пластичностью и способностью произрастать практически во всех почвенно-климатических зонах земли [2].

Интродукционные исследования клематисов в НБС ведутся с первых лет создания Сада (1817 г.). Процесс интродукции направлен на привлечение дикорастущих видов, наиболее полно отражающих биоразнообразие рода, а также сортов разных садовых групп, отличающихся разнообразием морфологических и декоративных признаков. К настоящему времени в НБС собрана представительная коллекция клематисов, насчитывающая 106 сортообразцов, которая систематически пополняется новыми видами и сортами [3].



При интродукционной оценке видов *Clematis* L. значительная роль отводится ритмам цветения, так как сроки и продолжительность цветения декоративных растений являются основными критериями для использования их в целях озеленения [4].

Наступление тех или иных фаз развития растений, и в частности фазы цветения, определяется температурным режимом. Поэтому фенологический прогноз основывается на определении оптимальных температур для жизнедеятельности интродуцированных растений, который позволяет более объективно определить территории для успешной интродукции растений, а также температурные возможности при их культивировании [5, 6].

Потребность растений в тепле выражается биологической суммой температур, под которой понимают сумму среднесуточных температур и различные виды ее сумм [7].

Для прогнозирования сроков цветения важное значение имеют суммы активных температур, которые должны быть набраны растением к началу цветения [8]. Зная потребность растений в тепле в виде сумм температур, можно на основе метеорологических данных определить вероятные сроки наступления фазы цветения этого растения в любом районе [9].

Целью данной работы было выявление особенностей цветения видов и форм рода *Clematis* L. коллекции НБС в связи с перспективами их культивирования в условиях ЮБК.

### Материалы и методы

Объектами изучения служили 14 видов и 2 формы клематиса различного эколого-географического происхождения: *Clematis armandii* Franch., *C. montana* Buch.-Ham. ex DC., *C. montana* var. *rubens*, *C. glauca* Willd., *C. ladakhiana* Grey-Wilson., *C. chinensis* Osbeck., *C. heracleifolia* DC., *C. hexapetala* DC., *C. mandshurica* Ruhr., *C. paniculata* Thunb., *C. peterae* Hand., *C. serratifolia* Rehder. – представители Восточноазиатской флоры;

*C. flammula* L., *C. recta* L., *C. recta* L. f. *purpurea hort.*, *C. viticella* L., *C. integrifolia* L., *C. vitalba* L. – из флоры Европы и Средиземноморья.



Интродукционное изучение проводилось на базе коллекции НБС. Фенологические наблюдения за развитием растений проводили по методике И. Н. Бейдеман [10] с некоторыми изменениями и дополнениями применительно к культуре [11]. Результаты наблюдений обрабатывались по общепринятой методике [12] и представляют средние данные за период наблюдений 2011–2014 гг. Для анализа климатических факторов использовались данные метеонаблюдений агрометеорологической станции «Никитский сад». Статистическая обработка данных выполнена с использованием пакета анализа данных прикладной программы Microsoft Excel. Названия видов приведены по международной базе данных The Plant List [13].

### Результаты и их обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что изученные виды, формы *Clematis* L. коллекции НБС в условиях ЮБК ежегодно проходят все фазы своего развития: «распускание почек», «отрастание побегов», «распускание листьев», «цветение», «плодоношение», «расцветивание листьев».

По характеру фенологического развития в годовом цикле, согласно классификации И. В. Борисовой [14], относятся в основном к длительновегетирующим весенне-летне-осенне-зеленым растениям, с периодом зимнего покоя, ранневесенним сроком пробуждения и продолжительным

периодом цветения, и только *C. armandii* имеет весенне-летне-осенне-зимне-зеленый феноритмотип.

Наступление фазы цветения у изученных видов и форм происходит в среднем в течение двадцати недель. Период от зацветания самого раннего *C. armandii* (05.04) до начала цветения самого позднего *C. serratifolia* (22.08) составляет в среднем 139 дней. По срокам начала цветения изученные виды и формы распределены на четыре группы. Очень ранние (I–III декада апреля) – 2 вида, 1 форма: *C. armandii*, *C. montana*, *C. montana* var. *rubens*, данные таксоны цветут на побегах прошлого года. Ранние (II–III декада мая) – 5 видов, 1 форма: *C. hexapetala*, *C. integrifolia*, *C. mandshurica*, *C. recta*, *C. recta* f. *purpurea hort.* Средние (I–III декада июня) – 6 видов: *C. chinensis*, *C. flammula*, *C. heracleifolia*, *C. ladakhiana*, *C. vitalba*, *C. viticella*. Поздние (III декада июля – III декада августа) – 2 вида: *C. glauca* и *C. serratifolia* (табл. 1).

Колебания в сроках начала цветения по годам исследований в зависимости от вида, формы и погодных условий составляют 5–20 дней. Массовое цветение наступает через 5–12 дней от начала цветения. От раскрытия бутона до полного распускания цветка проходит 2–3 дня.

Различия в сроках наступления фазы цветения изученных видов и форм *Clematis* L. в условиях ЮБК позволяют предположить их индивидуальную биологическую потребность в тепле.

Таблица 1

Средние многолетние даты цветения видов и форм *Clematis* L. в условиях ЮБК

Вид	Дата цветения, среднее значение		Продолжительность цветения, дни
	Начало	Конец	
<i>C. armandii</i>	05.04±16	30.04±9	22±11
<i>C. chinensis</i>	25.06±9	07.09±10	80±11
<i>C. flammula</i>	27.06±6	23.07±12	26±6
<i>C. glauca</i>	28.07±7	15.09±17	50±19
<i>C. heracleifolia</i>	25.06±5	19.09±22	84±27
<i>C. hexapetala</i>	28.05±9	12.09±13	111±16
<i>C. integrifolia</i>	15.05±9	09.08±36	92±30
<i>C. ladakhiana</i>	17.06±20	04.09±41	74±33
<i>C. mandshurica</i>	29.05±8	14.08±18	74±24
<i>C. montana</i>	29.04±12	17.05±11	19±6
<i>C. montana</i> var. <i>rubens</i>	20.04±11	23.05±10	21±3
<i>C. recta</i>	14.05±10	17.06±11	41±13
<i>C. recta</i> f. <i>purpurea hort.</i>	20.05±5	22.06±14	35±14
<i>C. serratifolia</i>	22.08±10	14.09±14	28±8
<i>C. vitalba</i>	28.06±18	17.08±19	53±8
<i>C. viticella</i>	04.06±7	11.07±16	36±17



Нами были проанализированы сроки начала цветения изученных видов, форм с суммой активных температур воздуха выше 5°C и 10°C. Для начала подсчета потребности растений в тепле мы использовали хорошо определяемую визуальную дату начала вегетации, которая в условиях ЮБК проходит в среднем в третьей декаде февраля – первой декаде марта. От этой даты до даты наступления фазы «начало цветения» был произведен подсчет всех сумм среднесуточных температур воздуха >5°C и > 10°C.

Метод подсчета сумм температур позволяет определить потребность растения в тепле для наступления фаз вегетации [8].

В ходе наших исследований установлено, что для начала цветения группы очень ранних видов и форм в условиях ЮБК достаточно суммы активных температур >5°C в диапазоне от 240° до 480°C, >10°C от 90° до 250°C. Группа ранних видов, форм зацветает при  $\Sigma t_a > 5^\circ\text{C}$  в пределах от 680° до 1000°C, при  $\Sigma t_a > 10^\circ\text{C}$  от 460° до 760°C. Группа средних зацветает при 1050°–1670°C и 890° – 1470°C соответственно. Поздние виды к началу цветения накапливают  $\Sigma t_a > 5^\circ\text{C}$  более 2310°C,  $\Sigma t_a > 10^\circ\text{C}$  более 2800°C (табл. 2).

Рассматривая связь срока начала цветения с суммой температур >5°C и >10°C, находим,

что она является в основном прямой и более сильной для  $\Sigma t_a > 10^\circ\text{C}$ , как по годам у каждого вида, формы, так и у всей совокупности таксонов (см. табл. 2). Следовательно, начало цветения у видов, форм клематиса находится в большей зависимости от суммы активных температур воздуха >10°C.

В ходе исследования установлено, что продолжительность цветения у разных видов, форм неодинакова и колеблется от 10 до 129 дней. Максимальной средней многолетней продолжительностью цветения отличается *C. pexapetala* (111 дней), минимальной (19 дней) – *C. montana* (см. табл. 1). В результате обработки фенологических наблюдений по средней многолетней продолжительности цветения выделено три группы: короткоцветущие – период цветения, которых не превышает 40 дней – 5 видов, 2 формы: *C. armandii*, *C. flammula*, *C. montana*, *C. montana* var. *rubens*, *C. recta* f. *purpurea hort*, *C. serratifolia*, *C. viticella*; среднецветущие с периодом цветения от 40 до 75 дней – 5 видов: *C. glauca*, *C. ladakhiana*,

*C. mandshurica*, *C. recta*, *C. vitalba*, и длительноцветущие, период цветения которых более 75 дней – 4 вида: *C. chinensis*, *C. heracleifolia*, *C. hexapetala*, *C. integrifolia*.

Таблица 2

Зависимость сроков начала цветения видов и форм *Clematis* L. от суммы температур

Вид	Средняя дата начала цветения	$\Sigma t_a > 5^\circ\text{C}$ на начало цветения	<i>r</i>	$\Sigma t_a > 10^\circ\text{C}$ на начало цветения	<i>r</i>
<i>C. armandii</i>	05.04±16	240±51	0,97	90±35	0,99
<i>C. chinensis</i>	25.06±9	1530±27	-0,23	1310±50	-0,07
<i>C. flammula</i>	27.06±6	1650±189	0,88	1420±175	0,95
<i>C. glauca</i>	28.07±7	2310±160	0,73	2100±180	0,95
<i>C. heracleifolia</i>	25.06±5	1570±105	0,81	1380±90	0,90
<i>C. hexapetala</i>	28.05±9	960±5	-0,64	730±50	0,16
<i>C. integrifolia</i>	15.05±9	750±75	0,78	510±50	0,96
<i>C. ladakhiana</i>	17.06±20	1530±370	0,89	1300±395	0,98
<i>C. mandshurica</i>	29.05±8	1000±32	0,75	760±50	0,55
<i>C. montana</i>	29.04±12	480±55	0,96	250±30	0,98
<i>C. montana</i> var. <i>rubens</i>	20.04±11	430±50	0,93	210±10	0,98
<i>C. recta</i>	14.05±10	680±20	0,99	460±30	-0,11
<i>C. recta</i> f. <i>purpurea hort</i>	20.05±5	830±90	0,72	610±85	0,89
<i>C. serratifolia</i>	22.08±10	3000±215	0,89	2800±220	0,95
<i>C. vitalba</i>	28.06±18	1670±140	0,60	1470±175	0,99
<i>C. viticella</i>	04.06±7	1100±50	0,89	890±50	0,97
Коэффициент корреляции для совокупности таксонов	–	–	0,97	–	0,99



В ходе исследования установлено, что короткоцветущие таксоны с периодом цветения менее 40 дней встречаются во всех группах по срокам зацветания. Однако все без исключения очень ранние таксоны отличаются коротким цветением. Среднецветущие и длительноцветущие виды относятся также к разным группам по началу цветения.

В целом период цветения видов и форм в годы изучения в среднем составил 167 дней (с 05.04 по 19.09). Вместе с тем продолжительность цветения существенно изменялась по годам. Самое короткое (152 дня) совокупное цветение изученных таксонов отмечено в 2011 г. с 21 апреля по 20 сентября. Наибольшая суммарная продолжительность цветения (194 дня) с 21 марта по 1 октября отмечена в 2014 г. При этом установлено, что по годам исследования меняются лишь сроки и длительность цветения, но последовательность зацветания остается неизменной.

Сроки начала цветения, его последовательность и продолжительность у изученных ви-

дов и форм определяются их биологическими особенностями, но в то же время зависят и от метеорологических условий года. В связи с этим продолжительность цветения изученных видов и форм была проанализирована по семи основным метеорологическим показателям: максимальная, минимальная и средняя температуры воздуха; сумма активных температур воздуха выше 5°C; продолжительность солнечного сияния; средняя относительная влажность воздуха и сумма осадков за исследуемый период.

По результатам корреляционного анализа выявлена прямая и сильная зависимость между продолжительностью цветения и 3 метеорологическими факторами (табл. 3):  $\Sigma t_{>5^{\circ}\text{C}}$  ( $r = 0,95$ ), продолжительностью солнечного сияния ( $r = 0,95$ ) и суммой осадков ( $r = 0,71$ ), в то же время остальные метеорологические показатели коррелировали незначительно. Математическое описание продолжительности периода цветения в зависимости от каждого выявленного фактора представлено линейными уравнениями регрессии (см. табл. 3).

Таблица 3

Сопряженность погодных условий с продолжительностью цветения видов и форм *Clematis* L.

Метеорологический фактор	Коэффициент корреляции, $r$	Уравнение регрессии
Температура воздуха, max	0,48	–
Температура воздуха, min	0,49	–
Температура воздуха, средняя	0,46	–
Сумма активных температур воздуха >5°C	0,95	$y = 0,036x + 7,73$ $r^2 = 0,90$
Продолжительность солнечного сияния	0,95	$y = 0,084x + 3,94$ $r^2 = 0,89$
Средняя относительная влажность воздуха	-0,35	–
Сумма осадков	0,71	$y = 0,033x + 28,04$ $r^2 = 0,50$

Следовательно, основными лимитирующими факторами при цветении клематисов в условиях ЮБК являются сумма активных температур воздуха выше 5°C, продолжительность солнечного сияния и сумма осадков.

Таким образом, сопряженность фенологической динамики изученных видов и форм с основными метеорологическими показателями ЮБК, стабильность фенологического спектра цветения и полное завершение всех фаз сезонного развития доказывают успешность интродукции представителей рода *Clematis* L. к условиям региона и являются перспективными для озеленения курортной зоны Крыма.

### Заключение

Анализ полученных результатов показал, что исследуемые виды, формы *Clematis* L. коллекции НБС адаптировались к условиям ЮБК и проходят все фазы фенологического развития.

Определение временных границ фенологических фаз изученных видов и форм позволили разделить их на группы: очень раннего, раннего, среднего и позднего сроков цветения. По продолжительности цветения выделено три группы: короткоцветущие; среднецветущие и длительноцветущие. Сочетание видов, форм разного срока и продолжительности цветения даст возможность формировать сортимент культуры для создания длительноцветущих композиций и садов непрерывного цветения, что представляет несомненный интерес для озеленения ЮБК.

Установлено, что определяющее значение для вступления видов, форм *Clematis* L. в фазу «начало цветения» в условиях ЮБК имеет накопление необходимой суммы температур >10°C, продолжительность цветения зависит от абиотических факторов, особенно от суммы активных температур воздуха выше 5°C, продолжительности



солнечного сияния и суммы осадков. Полученные результаты дают возможность на основе метеорологических показателей определить вероятные сроки наступления фазы цветения данных видов, форм в любом районе культивирования.

#### Список литературы

1. Плугатарь Ю. В. Никитский ботанический сад как научное учреждение // Вестн. РАН. 2016. Т. 86, № 2. С. 120–126.
2. Johnson M. The Genus *Clematis* L. Sweden : Plantskola AB. Södertälje, 2001. 896 p.
3. Зубкова Н. В. Коллекция рода *Clematis* L. (Ranunculaceae Juss.) в Никитском ботаническом саду – Национальном научном центре // Цветоводство : история, теория, практика : материалы междунар. науч. конф. Минск : Конфидо, 2016. С. 122–123.
4. Жигунов О. Ю., Насурдинова Р. А. Опыт оценки декоративности сортов рода *Clematis* L. – перспективной культуры для Южного Урала // Аграрная Россия. 2012. № 3. С. 8–11.
5. Лапин Т. И. Значение исследования ритмики жизнедеятельности растений для интродукции // Бюл. Гл. бот. сада АН СССР. 1974. Вып. 91. С. 3–7.
6. Трулевич Н. В. Эколого-фитоценологические основы интродукции растений. М. : Наука, 1991. 215 с.
7. Пидгайная Е. С. Влияние температурного фактора на фенологическое развитие травянистых пионов в условиях предгорного Крыма // Цветоводство : история, теория, практика : материалы междунар. науч. конф. Минск : Конфидо, 2016. С. 175–178.
8. Кельчевская Л. С. Методы обработки наблюдений в агроклиматологии. Л. : Гидрометеиздат, 1971. 216 с.
9. Кутровская М. Н., Корсакова М. Н. О влиянии метеорологических факторов на фенологическое развитие древовидных пионов (*Paonia suffruticosa* Andr.) на Южном берегу Крыма // Бюл. Никит. бот. сада. 2006. Вып. 93. С. 28–34.
10. Бейдеман И. Н. Методика изучения фенологии растений и растительных сообществ. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1974. 155 с.
11. Методические указания по первичному сортоизучению клематисов / сост. М. А. Бескаравайная / Никит. бот. сад. Ялта, 1975. 36 с.
12. Зайцев Г. Н. Обработка результатов фенологических наблюдений в ботанических садах // Бюл. Гл. бот. сада АН СССР. 1974. Вып. 94. С. 3–10.
13. The Plant List. URL: <http://www.theplantlist.org/> (дата обращения: 25.05.2017).
14. Борисова И. В. Сезонная динамика растительного сообщества // Полевая геоботаника. Л., 1972. Т. 4. С. 5–94.

#### Special Features of Flowering in Some *Clematis* L. Species and Forms from Nikita Botanical Gardens Collection

N. V. Zubkova

Natalya V. Zubkova, ORCID 0000-0001-9935-6282, Order of the Red Banner Nikita Botanical Gardens – National Scientific Center RAS, Nikitskiy Spusk, 52, Yalta, 298648, Russia, clematisnbs@mail.ru

In the studies of ornamental plants seasonal development, flowering rhythms are exceptionally important, since the main criteria for the ornamental value of plants used for landscaping, are the time and duration of their flowering. The aim of the present work was to identify special features of flowering in some *Clematis* L. species and forms from Nikita Botanical Gardens collection. The objects of this study were 16 taxa. The methodology was based on the principles of introductory studies. Phenological and mathematical methods were applied. The flowering rhythms of some *Clematis* species and forms with different flowering terms were studied under the conditions of the Southern Coast of Crimea. The sums of active air temperatures  $> 5^{\circ}\text{C}$  and  $> 10^{\circ}\text{C}$  needed for “flowering-beginning” phase were first determined. It was revealed that flowering duration in the studied *Clematis* species and forms depends on abiotic factors: the sum of active air temperatures  $> 5^{\circ}\text{C}$ , sunshine duration and precipitation amount.

**Key words:** *Clematis* L. species, forms, introduction, stages “early bloom”, “petal fall”, flowering duration, sum of the active temperatures, meteorological factors.

#### Образец для цитирования:

Зубкова Н. В. Особенности цветения некоторых видов и форм рода *Clematis* L. коллекции Никитского ботанического сада // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 60–64. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-60-64.

#### Cite this article as:

Zubkova N. V. Special Features of Flowering in Some *Clematis* L. Species and Forms from Nikita Botanical Gardens Collection. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 60–64 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-60-64.





УДК 574.24

## ТРАНСЛОКАЦИЯ МЕДИ, ЦИНКА, ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ТКАНИ ОВСА ПОСЕВНОГО (*AVENA SATIVA* L., 1753)



А. С. Петухов, Н. А. Хритохин, Г. А. Петухова, А. А. Кудрявцев

Петухов Александр Сергеевич, студент Института химии, Тюменский государственный университет, revo251@mail.ru

Хритохин Николай Александрович, кандидат химических наук, профессор кафедры неорганической и физической химии Института химии, Тюменский государственный университет, kna@utmn.ru

Петухова Галина Александровна, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии и генетики Института биологии, Тюменский государственный университет, gpetuhova1@mail.ru

Кудрявцев Александр Алексеевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры органической и экологической химии Института химии, Тюменский государственный университет, kudrphys55@mail.ru

Работа посвящена изучению содержания Cu, Zn, Fe и Mn в тканях овса при модельном загрязнении двух типов почв. Было установлено, что в минеральной почве после выращивания овса содержание Cu гораздо выше, чем Zn. При совместном внесении Cu и Zn, а также Fe и Mn был зафиксирован попарный антагонизм элементов в минеральной почве и тканях овса. В тканях овса Cu и Mn аккумулируются интенсивнее, чем Zn и Fe. Выращивание овса посевного на равнозагрязненной органогенной и минеральной почвах привело к большему накоплению Cu, Zn, Fe, Mn в тканях растений в эксперименте с минеральной почвой. Особенно высокое содержание Cu, Zn, Fe и Mn было обнаружено в подземной части растений.

**Ключевые слова:** тяжелые металлы, медь, цинк, железо, марганец, транслокация, овес посевной.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70

На сегодняшний день техногенная деятельность человека привела к выбросам в природу больших количеств тяжелых металлов (ТМ), что является актуальной экологической проблемой [1]. Наиболее вероятные источники загрязнения – сточные воды промышленных предприятий черной и цветной металлургии и населенных пунктов, отвалы рудников, пестициды и минеральные удобрения [2]. Независимо от способа поступления тяжелых металлов загрязнение почвы сказывается на урожаях сельскохозяйственных культур. Из литературы известно пагубное воздействие ТМ на растения [3].

Уровень накопления металлов в почвах зависит от химического состава почвообразующих пород, pH почвы, содержания гумуса, восстановительной и поглощающей емкости почв [4].

Из-за незначительного содержания органического вещества, связывающего тяжелые металлы в комплексные соединения, накопление тяжелых металлов в минеральной почве не так выражено, как в органогенной почве.

Химические элементы медь, цинк, железо и марганец, с одной стороны, являются компонентами загрязнения окружающей среды и по данным литературы [5] негативно влияют на жизнедеятельность растений. С другой стороны, они выполняют ряд биохимических функций в растительных организмах и являются важными микроэлементами [6, 7]. Поэтому изучение содержания Cu, Zn, Fe и Mn в растениях представляет большой интерес. Однако изучать механизмы транслокации всех элементов, присутствующих в почвах, учитывая комплексный характер техногенного загрязнения, – слишком сложная многопараметрическая задача. В связи с этим необходима постановка модельного эксперимента с использованием ограниченного количества элементов-поллютантов.

### Материал и методы

Материалом для исследований стали проростки овса посевного (*Avena sativa* L., 1753). В качестве поллютантов были выбраны Cu, Zn, Fe, Mn в виде сульфатов:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Уровень загрязнения был выбран на отметке в 2 ПДК по валовому содержанию соответствующих металлов в почве для Cu, Zn и Mn [8]. В связи с отсутствием нормативов по содержанию Fe в почве было решено использовать его в количестве, равном количеству вносимого Mn (3000 мг/кг).

В лабораторных условиях использовались два типа почв: органогенная (питательная торфяная смесь) и минеральная (чистый речной песок). Соответствующие соли, находившиеся в виде порошка, перемешивали с почвой, а затем высевали в нее семена овса. Были поставлены контрольный вариант без загрязнения почвы, моноопыты O1 – Cu или Mn, O2 – Zn или Fe и вариант комбинированного действия – Cu+Zn или Fe+Mn. Концентрации вносимых загрязнителей представлены в таблице.



## Концентрации вносимых загрязнителей в модельных экспериментах

Тип почвы	Вариант опыта	Модельное загрязнение, мг/кг			
		Эксперимент I		Эксперимент II	
		Cu	Zn	Mn	Fe
Органогенная	К	–	–	–	–
	O1	110	–	3000	–
	O2	–	200	–	3000
	O3	110	200	3000	3000
Минеральная	К	–	–	–	–
	O1	110	–	3000	–
	O2	–	200	–	3000
	O3	110	200	3000	3000

Каждый вариант состоял из 10 параллелей, в каждой параллели использовалось 30 растений, эксперимент длился две недели. Определили содержание металлов в золе растений и семян методом атомно-абсорбционной спектrophотометрии с электротермической и пламенной атомизацией пробы. Использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр «Спираль-17» и «СонгАА-700». Учитывая зольность, пересчитывали содержание указанных металлов на воздушно-сухую массу. В почвах определяли водорастворимую форму, подвижную (экстракция ацетатно-аммонийным буфером, pH=4,8) и валовое содержание ионов тяжелых металлов (экстракция 5М азотной кислотой из золы почвы) в соответствии с методиками [9–11]. Проводили стандартную статистическую обработку результатов с использованием программы Statistica 10.

**Результаты и их обсуждение**

Песчаная почва, использованная для проведения эксперимента, практически не содержит водоизвлекаемых ионов Cu, а количество ионов Zn не превышает 0,4 мг/кг, что существенно меньше уровня модельного загрязнения.

Несмотря на одинаковое начальное количество металлов в почве в моноопыте (O1 – Cu и O2 – Zn) и комбинированном варианте, по окончании эксперимента наблюдались заметные различия (рис. 1, а, б). Так, уровень содержания подвижной формы меди в варианте O1 оказался в 3,5 раза больше, чем в варианте O3: 28 мг/кг против 8 мг/кг соответственно. Для обеих форм Zn в песчаной почве наблюдалась аналогичная картина (см. рис. 1, б), но снижение его содержания в O3 было гораздо меньше – 15% для подвижной и около 30% для водорастворимой формы. Это можно объяснить антагонистическим действием Cu и Zn в условиях ионообменных процессов в

минеральной почве, причем, судя по полученным данным, цинк снижает подвижность меди в почве. Меньшее содержание обеих форм Zn, по сравнению с содержанием Cu, в конце эксперимента в минеральной почве в некоторой степени может быть обусловлено его большей транслокацией в ткани овса.

Антагонистическое взаимодействие в минеральной почве было выявлено и в паре Fe/Mn: содержание водорастворимой и подвижной формы Mn в варианте O3 (Fe+Mn) было в 2 раза снижено относительно моноопыта (см. рис. 1 в, г). В свою очередь, существенного уменьшения содержания Fe в комбинированном варианте опыта не наблюдалось, что указывает на снижение подвижности Mn в почве за счет влияния Fe. Об антагонизме этих элементов известно из литературы [12]. Стоит отметить, что содержание водорастворимой формы Mn было больше, чем Fe, что обусловлено разной растворимостью их сульфатов. Использование ацетатно-аммонийного буфера существенно повышало количество экстрагируемого железа, что объясняется хорошей растворимостью железа в ацетатной среде.

Содержание водорастворимой и подвижной форм Mn в органогенной почве в вариантах комбинированного действия было больше, чем в моноопыте O1. Схожие результаты были получены и по валовому содержанию Fe. Приходится признать, что, по всей видимости, антагонизм Fe и Mn присущ только экспериментам с минеральной почвой. Отсутствие антагонизма в условиях органогенной почвы может быть объяснено тем, что сродство Fe и Mn к гумусовым кислотам существенно отличается и их конкуренция в комплексообразовании не характерна.

Корни растений, поглощая воду и минеральные вещества, также вместе с ними могут потре-

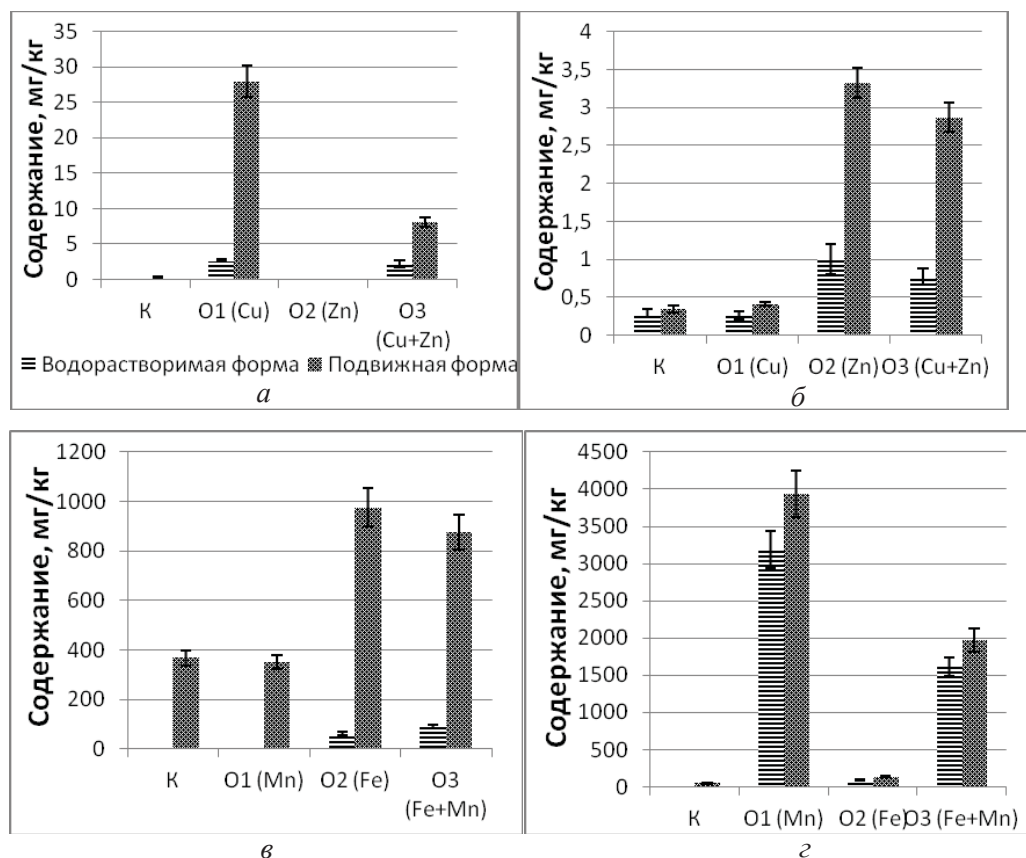


Рис. 1. Содержание в минеральной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

блять ионы тяжелых металлов и накапливать их в тканях и органах. Процесс переноса поллютантов из окружающей среды в ткани растений называется транслокацией.

Содержание Cu в тканях овса, выращенного на незагрязненной почве, составляет 2–3 мг/кг (рис. 2, а, 3, а). В то же время загрязнение почвы Cu в количестве 2 ПДК приводит к превышению содержания Cu по сравнению с контролем в 6 раз. Накопление Cu в подземной части овса, выращенного на загрязненной почве, оказывается более выражено, чем для Zn, максимальный уровень – 25 мг/кг. Абсолютное содержание Zn в растениях оказывается больше: максимальное значение составляет 47 мг/кг в подземной части растений в опыте с органогенной почвой и 65 мг/кг в надземной части в опыте с минеральной почвой, увеличение содержания Zn по сравнению с контрольным вариантом составляет 2–3 раза (см. рис. 1, б, 2 б). В аналогичных опытах с загрязнением почвы Cu (см. рис. 3) превышение уровня контроля в подземной части растения составляет 10 раз.

Также обращает на себя внимание то, что количество Cu в варианте с комбинированным действием двух металлов (O3) оказывается мень-

ше (3–5 мг/кг), чем в моноопыте O1 (10 мг/кг). Очевидно, присутствие Zn, имеющего в силу меньшей комплексообразующей способности более низкое сродство к органическим хелатообразующим лигандам, содержащимся в почвенном гумусе, конкурентно снижает транслокацию меди. Содержание Zn, в свою очередь, в вариантах O3 и O2 различается не так существенно (см. рис. 2, а). Полученные данные об антагонистическом поглощении Cu и Zn согласуются с литературными данными [12].

В аналогичных опытах с минеральной почвой антагонистический эффект совместного действия Cu и Zn выражен слабее и присутствует только для надземной части растения (см. рис. 2 а, б). Вероятно, это связано с особенностями метаболизма овса, выращенного на загрязненной минеральной почве в условиях недостатка питательных веществ (по сравнению с органогенной почвой). Поскольку в минеральной почве механизм связывания тяжелых металлов, вероятно, преимущественно ионообменный, то можно предположить, что в отсутствие комплексообразования с гумусовыми структурами антагонистический характер действия Cu и Zn (конкуренция в транслокации) исчезает.

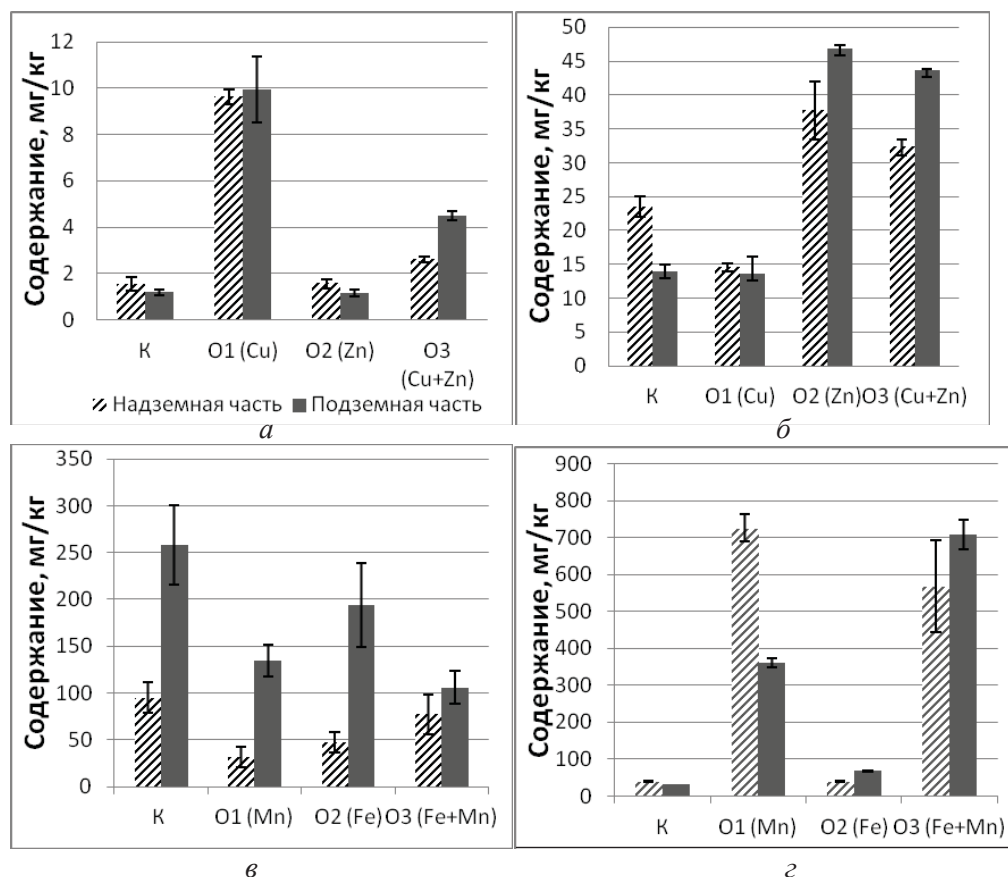


Рис. 2. Содержание в тканях овса, выращенного в загрязненной органогенной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

В целом абсолютное содержание Mn в тканях овса было выше, чем содержание Fe (см. рис. 2 в, г; рис. 3, в, г). Токсичным уровнем Mn в тканях растений считается 300–500 мг/кг сухой массы [12]. Было обнаружено, что выращивание овса на почве, загрязненной Mn, приводит к его аккумуляции от 360 до 2750 мг/кг, что выше рекомендуемого безопасного уровня. Содержание Fe в тканях составляло 50–150 мг/кг для надземной части и 700–950 мг/кг для подземной части. Аккумуляция Mn растениями превысила контрольный уровень в 15–40 раз и была более выражена, по сравнению с аккумуляцией Fe (в 5–7 раз). Накопления Fe в тканях овса, выращенного на органогенной почве, не наблюдалось, а в эксперименте с минеральной почвой было выражено только для подземной части растения. О слабой аккумуляции железа растениями известно из литературы [12]. Вероятно, что в условиях большого поступления соединений железа в почву в растениях активируются блокирующие системы, препятствующие его транслокации. Из литературы известно [1], что железо, внесенное в почву, должно пройти определенный ряд геохимических

реакций, перед тем как превратиться в доступную для растений транслоцируемую форму.

Для Fe и Mn наблюдается обратная ситуация, по сравнению с Cu и Zn: антагонизм в растительных тканях был обнаружен только в опытах с минеральной почвой (см. рис 2 в, г). В эксперименте с использованием органогенной почвы определенной закономерности во взаимодействии данных элементов выявить не удалось. Полученный результат соответствует вышеописанному поведению Fe и Mn в почве.

Содержание всех исследуемых металлов в тканях овса, выращенного в минеральной почве, оказалось больше, чем в опыте с органогенной почвой (см. рис. 2, 3). Это подтверждает факт, что в органогенной почве ТМ связываются гумусом, это приводит к снижению их подвижности и меньшей транслокации в растения, по сравнению с минеральной почвой. В минеральной почве для транслокации металлов существует меньше барьеров: нет гумусовых кислот, способных комплексовать ионы металлов, меньше центров потенциальной адсорбции; также сказывается гранулометрический состав почвы: в песке ха-

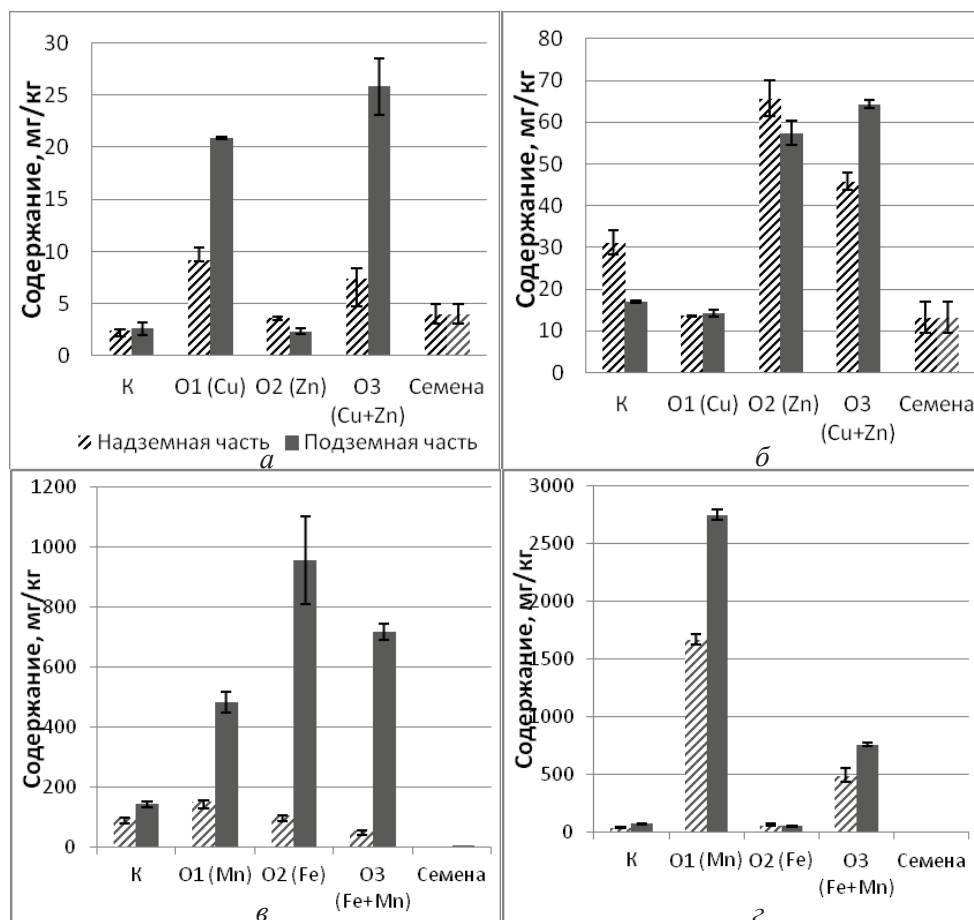


Рис. 3. Содержание в тканях овса, выращенного в загрязненной минеральной почве: а – Cu; б – Zn; в – Fe; г – Mn

рактерный размер почвенных частиц меньше, следовательно, меньше удерживающая способность по отношению к металлам.

Примечательно, что в подземной части растения металлов накапливалось больше, чем в надземной части, так как корень находится в непосредственном контакте с поллютантом, а также является первым органом на пути тяжелых металлов в растение [13]. В минеральной почве распределение тяжелых металлов между надземной и подземной частями растения, особенно железа, было более неравномерным (различие до 10–14 раз). Вероятно, что в условиях большего поступления железа в растения, барьерная функция корней усиливается. Самое слабое различие (максимум 40%) между содержанием элементов в подземной и надземной частях было обнаружено для цинка.

Необходимо отметить, что содержание Cu в контрольных растениях оказывается меньше, чем в исходных семенах, а Zn – больше. Можно предположить, что для прорастания растений необходим расход Cu из запаса питательных

веществ в семенах, что обуславливает сниженное содержание этого элемента в растениях. Цинк, судя по полученным результатам, в прорастании семян существенной роли не играет и, возможно, необходим на более поздних этапах развития растения, что осуществляется его транслокацией из почвы. Содержание Fe и Mn в семенах овса было незначительным, по сравнению с проросшими растениями.

### Выводы

1) содержание Cu в присутствии Zn в минеральной почве, после выращивания в ней овса, конкурентно снижено в результате ингибирования подвижности ионов меди ионами цинка в 3 раза. Уровень накопления Cu в минеральной почве оказался выше, по сравнению с Zn. Был также зафиксирован антагонизм Fe и Mn в минеральной почве: содержание Mn снижено по сравнению с моноопытом в 2 раза, что связано с реакцией этих металлов на компоненты почвы;

2) аккумуляция меди овсом посевным была выражена в 2–3 раза сильнее, по сравнению с ак-



кумуляцией цинка. При совместном присутствии поллютантов в почве (особенно в органогенной) содержание Cu и Zn в тканях овса, по сравнению с моноопытами, снижается. Выявлена большая аккумуляция Mn тканями овса, по сравнению с Fe, накопления Fe в тканях овса в органогенной почве не наблюдалось. В тканях овса, выращенного в минеральной почве, содержание Mn в варианте комбинированного действия Fe и Mn было резко снижено в результате антагонизма железа и марганца. В опыте с органогенной почвой антагонизм Fe и Mn не был выявлен. В целом по способности к транслокации исследуемые металлы можно расположить в ряд: Mn < Cu < Zn < Fe;

3) прорастивание овса посевного в равнозагрязненной органогенной и минеральной почвах привело к большему накоплению Cu, Zn, Fe и Mn в тканях растений в эксперименте с минеральной почвой, что говорит о большей способности ионов тяжелых металлов к транслокации в минеральной среде;

4) наибольшее содержание исследуемых металлов было зафиксировано в корнях овса как наиболее чувствительном органе растений, выполняющем барьерную функцию и способного к значительному накоплению поллютантов.

#### Список литературы

1. Башкин В. Н., Касимов Н. С. Биогеохимия. М.: Науч. мир, 2004. 648 с.
2. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва–растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1991. 152 с.
3. Третьяков Н. Н. Физиология и биохимия сельскохозяйственных растений. М.: Колос, 1998. 639 с.
4. Рихванов Л. П. Содержание тяжелых металлов в почвах. Томск: Том. политех. ун-т, 1993. 83 с.
5. Филов В. А. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I–IV групп: справ. изд. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1988. 512 с.
6. Полевой В. В. Физиология растений. М.: Высш. шк., 1989. 464 с.
7. Корнилов А. Л. Биохимические показатели и содержание тяжелых металлов в растениях береговой линии водоемов г. Тюмени в условиях антропогенного загрязнения: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2014. 16 с.

#### Образец для цитирования:

Петухов А. С., Хритохин Н. А., Петухова Г. А., Кудрявцев А. А. Транслокация меди, цинка, железа и марганца в ткани овса посевного (*Avena sativa* L., 1753) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 65–70. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70.

#### Cite this article as:

Petukhov A. S., Khritokhin N. A., Petukhova G. A., Kudryavtsev A. A. Translocation of Copper, Zinc, Iron and Manganese in the Cultivated Oat (*Avena sativa* L., 1753). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 65–70 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-65-70.

8. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почвах № 02-2333. М.: Госкомприрода СССР, 1990. 11 с.
9. Методика определения содержания подвижных форм тяжелых металлов в пробах почвы. РД 52.18.289-90. М.: Стандартиформ, 1991. 16 с.
10. Методика выполнения измерений массовой доли водорастворимых форм металлов в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом. РД 52.18.286-91. М.: Стандартиформ, 1991. 11 с.
11. Методика определения содержания тяжелых металлов в золе растений. М.: Высш. шк., 1990. 32 с.
12. Каббата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 440 с.
13. Петухова Г. А. Механизмы устойчивости организмов к нефтяному загрязнению среды. Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2008. 172 с.

#### Translocation of Copper, Zinc, Iron and Manganese in the Cultivated Oat (*Avena sativa* L., 1753)

A. S. Petukhov, N. A. Khritokhin,  
G. A. Petukhova, A. A. Kudryavtsev

Alexander S. Petukhov, ORCID 0000-0003-2906-174X, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, revo251@mail.ru

Nikolay A. Khritokhin, ORCID 0000-0002-8157-8677, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, kna@utmn.ru

Galina A. Petukhova, ORCID 0000-0003-0580-2283, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, gpetuhova1@mail.ru

Alexander A. Kudryavtsev, ORCID 0000-0002-5080-9380, University of Tyumen, 6, Volodarskogo Str., Tyumen, 625003, Russia, kudrphys55@mail.ru

Due to rising anthropogenic pressure, heavy metal pollution of the environment becomes the significant danger. This study is devoted to the investigation of Cu, Zn, Fe and Mn concentration in the oat and two types of soil, model polluted by metal sulfates. The method of atomic absorption spectroscopy was used. Cu concentration in mineral soil was much higher than Zn. When Cu and Zn were combined, also Fe and Mn, pairwise antagonism in mineral soil and in the oat was discovered. The oat accumulates Cu and Mn more actively than Zn and Fe. Translocation of Cu, Zn, Fe and Mn in the oat in mineral soil was more intense compared with evenly polluted organogenic soil. Especially elevated Cu, Zn, Fe, Mn content was observed in the underground part of the oat.

**Key words:** heavy metals, copper, zinc, iron, manganese, translocation, oat.



УДК 577.35

## ЛАЗЕР-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СОСУДОДВИГАТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ НА ХОРИОАЛЛАНТОИСНОЙ МЕМБРАНЕ

Е. С. Стюхина, М. А. Курочкин, И. В. Федосов, Д. Э. Постнов



Стюхина Елена Сергеевна, аспирант кафедры оптики и биофотоники, Саратовский национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, ells03@yandex.ru

Курочкин Максим Андреевич, аспирант кафедры оптики и биофотоники, Саратовский национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, maxim\_optics@mail.ru

Федосов Иван Владленович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры оптики и биофотоники, Саратовский национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, fedosov\_optics@mail.ru

Постнов Дмитрий Энгелевич, профессор, доктор физико-математических наук, начальник отдела НИ № 2, Саратовский национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, postnov@info.sgu.ru

Сила выраженности и характер вазомоторных реакций дают важную информацию о нормальном функционировании кровеносного сосуда, поскольку механическое сокращение или увеличение его просвета опосредуется сокращением клеток гладкой мускулатуры сосудистой стенки и является универсальным ответом на воздействие со стороны целого ряда физиологических механизмов, включая гуморальную и нейрогенную регуляцию. В то время как методы тестового воздействия на изолированный фрагмент сосуда *ex vivo* хорошо разработаны и широко применяются в ходе исследований, аналогичная задача по отношению к функционирующей микроциркуляторной сети значительно сложнее и во многом не решена. В данной работе исследуются возможности нового метода воздействия на фрагмент артериального сосуда в составе микроциркуляторной сети. А именно охарактеризованы индуцированные лазерным облучением сосудодвигательные реакции одиночного артериального сосуда хориоаллантадной мембраны куриного эмбриона *in situ*. Установлено, что характер реакции (дилатация либо констрикция) существенно зависит от длины волны излучения лазера. В ряде случаев обнаружен бифазный отклик: начальная дилатация при повторных воздействиях сменяется констрикцией. Разработанная методика предлагается к использованию в качестве неразрушающего бесконтактного физиологического воздействия при исследованиях реакций микроциркуляторной сети как целого.

**Ключевые слова:** вазореактивность, лазерное воздействие, эритроциты, оксид азота (NO).

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-71-78

### Введение

На настоящий момент хорошо изучены механизмы реакции отдельного артериального сосуда на различные вазодилаторные и вазоконстрикторные стимулы, как системные, так и

локальные [1]. По мере накопления знаний все более очевидным становится факт, что как сами эти реакции, так и вызванные ими изменения кровотока могут существенно различаться для случаев, когда сосуд изолирован либо находится в своем месте в микроциркуляторной сети (*in situ*). Эти различия обусловлены как гемодинамическими сетевыми эффектами (перераспределение потоков в сегментах и давлений в узлах сети), так и сигнальными механизмами самой сосудистой стенки, которые лежат в основе, например, функциональной гиперемии [2]. Экспериментальное исследование такой сложной, с внутренними взаимосвязями системы предполагает использование адекватных физиологических проб, которые обеспечили бы локальное и предсказуемое по результатам воздействие на выбранный фрагмент кровеносного сосуда. В настоящее время для этой цели применяются как фармакологическое воздействие [3–4], так и электростимуляция [5–6]. Для локализации доставленного к сосуду вазоактивного агента используют специальные микроконтейнеры [7–8]. Однако перечисленные технологии либо не обеспечивают требуемую локализацию (вследствие, например, диффузии вазоактивного агента), либо технически сложны и нарушают исходную структуру сосудистой сети.

Задачей данной работы являлась разработка и тестирование способа воздействия, которое, с одной стороны, обеспечивало бы хорошо выраженное и локализованное воздействие на выбранный сегмент небольшого артериального сосуда, а с другой – было бы минимально инвазивным, допускающим восстановление нормального кровотока после снятия воздействия. Эта задача решалась с использованием лазерного облучения.

Применение лазеров в биомедицинских исследованиях – это большая и динамично развивающаяся область знаний [9]. В рамках нашего исследования мы оставляем вне рассмотрения многочисленные применения лазеров, вызывающие необратимые изменения физической структуры биотканей (лазерная хирургия, термические эффекты и т.п.). В последние годы определенную известность получила так называемая



низкоинтенсивная лазерная терапия (Low-Level Laser Therapy, LLLT), эффективность которой и механизмы действия продолжают активно обсуждаться [10]. В общей массе публикаций можно выделить немногие работы, раскрывающие механизмы действия низкоинтенсивного лазерного воздействия на состояние кровеносных сосудов.

Так, в работе [11] исследована реакция микрососудов размером 10–50 мкм различных органов крыс на воздействие He–Ne лазера с длиной волны 630 нм. В результате лазерного облучения наблюдались как вазодилатация исследуемых сосудов, так и увеличение скорости кровотока в них в зависимости от места расположения сосуда. В обзоре [12] отмечена группа работ, в которых показано, что лазерное воздействие на кровь внутри сосуда может стимулировать кратковременное высвобождение оксида азота (NO) эритроцитами, что, в свою очередь, оказывает вазодилатирующий эффект [13–15]. В отличие от типичной LLLT, основанной на использовании инфракрасного излучения, в указанных работах отмечается, что эффект тем более выражен, чем короче длина волны лазера. Подчеркнем, что в цитированных выше работах лазерное воздействие не имело необратимых последствий для изучаемых структур.

Наша работа направлена на исследование применимости подобных методов в качестве бесконтактного неразрушающего тестового воздействия, вызывающего локальные (в пределах выбранного сегмента сосуда) изменения состояния сосудистой стенки. В качестве модели микроциркуляторной сети мы использовали сеть сосудов хориоаллантоисной мембраны куриного эмбриона (ХАО).

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что: (1) метод работоспособен, причем выбирая длину волны и плотность мощности (интенсивность) излучения лазера, можно управлять типом реакции сосуда; (2) локализация воздействия составляет 100–300 мкм; (3) индуцированное изменение диаметра сосуда составляет в среднем около 20%, в отдельных случаях достигая 80%; (4) при снятии воздействия параметры сетевого кровотока восстанавливаются на уровне, близком к исходному.

## Материал и методы

### *Биологическая модель*

Для работы использовались яйца кур породы «Кросс “Супер Ник”», которые перед закладкой в инкубатор промывались холодной проточной водой и обеззараживались спиртом. Инкубация проводилась при температуре  $37,8 \pm 0,5$  °C и влаж-

ности воздуха 50–55%. Переворачивание яиц в инкубаторе происходило не менее двух раз в сутки. На 5-й день инкубации проводилось ово-скопирование и отсев неоплодотворенных яиц. За 10–15 мин до проведения эксперимента яйцо доставалось из инкубатора с целью адаптации к температуре окружающей среды. Доступ к сосудистой сети осуществлялся путем удаления фрагмента подскорлупной оболочки после вскрытия яйца с тупого конца. Для проведения эксперимента использовались артериолы ХАО эмбриона с 7-го по 12-й день инкубации. Следует отметить необходимость дифференцировать сосудистую сеть ХАО и сосудистую сеть желточного мешка, которые весьма схожи в период разрастания. На рис. 1, а приведен типичный вид фрагмента микроциркуляторной сети ХАО в поле зрения системы визуализации, где различимы отдельные эритроциты и их малые агрегаты.

### *Экспериментальная установка*

Структурная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1, б. Вскрытое яйцо с доступным для наблюдения фрагментом ХАО располагалось в предметной плоскости оптической системы микроскопа 2, через которую осуществлялось как воздействие, так и запись изображения. Пучок воздействия генерировался лазерным модулем 4, включающим собственно лазер и расширитель пучка, его мощность регулировалась аттенуатором 5, состоящим из двух скрещенных поляризационных фильтров. При попадании на дихроичное зеркало рабочая часть пучка попадала в оптическую систему 2 и фокусировалась на объекте, а оставшаяся часть блокировалась светофильтром 6, защищающим камеру системы регистрации 7 от повреждения лазерным излучением. Для освещения исследуемого объекта в составе оптической системы 2 имелся светодиодный осветитель. Описанная установка была выполнена в двух вариантах, так как параметры дихроичного зеркала и светофильтра, а также длина волны светодиодного осветителя выбирались в соответствии с длиной волны излучения лазера: 405 нм (фиолетовый) либо 532 нм (зеленый). Мощность лазерного излучения на выходе оптической системы составляла 7–10 мВт и 12–15 мВт соответственно. Размер пятна лазерного излучения в фокусе оптической системы был не более 15 мкм, что примерно соответствует размерам одиночного эритроцита кур. Средняя плотность мощности (интенсивность) лазерного излучения на поверхности исследуемого объекта составляла 4–6 кВт/см<sup>2</sup> для фиолетового и 12–14 кВт/см<sup>2</sup> – для зеленого.



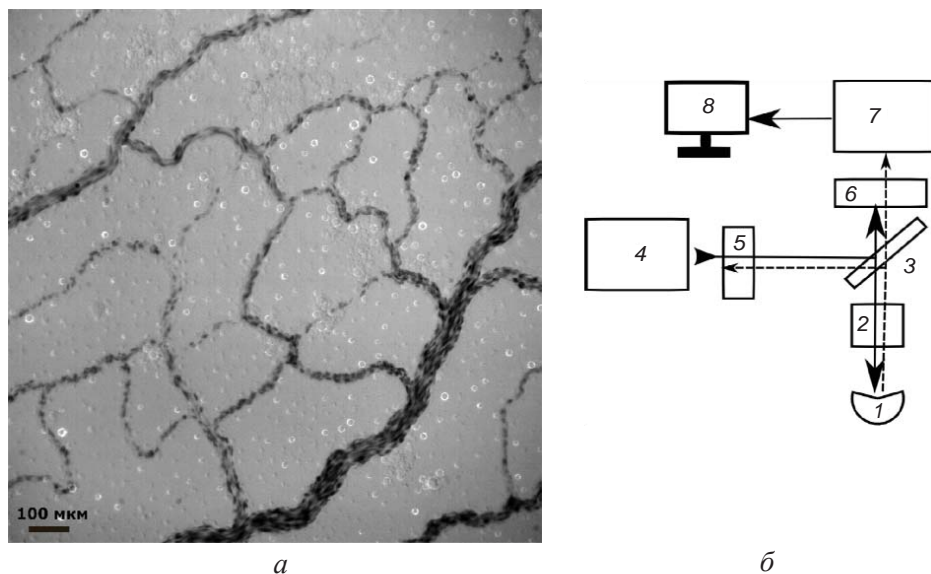


Рис. 1. Участок сосудистой сети ХАО куриного эмбриона (а) и схема экспериментальной установки (б): 1 – исследуемый объект; 2 – оптическая система микроскопа; 3 – дихроичное зеркало; 4 – лазер; 5 – поляризационный аттенуатор; 6 – светофильтр; 7 – система регистрации изображения; 8 – компьютер

#### Протокол эксперимента

До воздействия лазерным излучением выбирался подходящий сегмент сосудистой сети и выполнялась его видеозапись с целью последующего измерения диаметра. Далее в течение 3 с производилось непрерывное лазерное воздействие, после чего вновь проводилась запись последовательности в 500 кадров. Данный процесс повторялся 3–5 раз с перерывом не более 10 с. После окончания серии воздействий записывались дополнительные серии кадров для оценки степени восстановления исходного диаметра сосуда.

#### Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов были проведены измерения на 24 эмбрионах при воздействии зеле-

ным лазером и на 14 эмбрионах при воздействии фиолетовым лазером. Обнаруженные при этом характерные пространственные паттерны реакции сосудов проиллюстрированы на рис. 2 и 3.

На рис. 2 можно видеть, как лазерное воздействие на длине волны 532 нм вызывает сложную, пространственно-неоднородную реакцию: в непосредственной близости к точке воздействия сосуд значительно расширен, тогда как выше и ниже по потоку имеет место видимое уменьшение его диаметра (ср. панели I и II рис. 2). При прекращении воздействия (панель III) участки констрикции исчезают быстрее, чем дилатационный «пузырек».

На рис. 3 показано, как излучение на длине волны 405 нм вызывает выраженную констрикцию сосуда, причем преимущественно в более

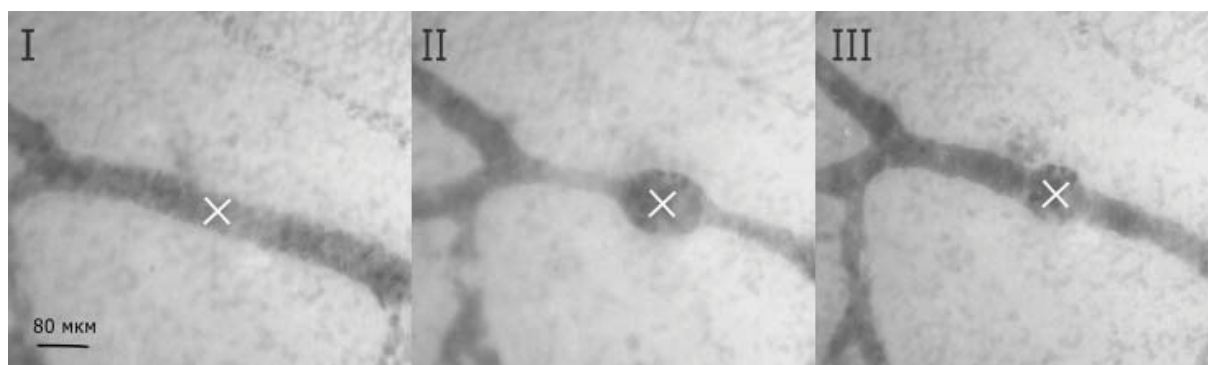


Рис. 2. Изменение артериолы ХАО эмбриона 12-дневной инкубации под действием зеленого лазера: I – до воздействия, II – наиболее выраженная фаза реакции, III – фаза восстановления

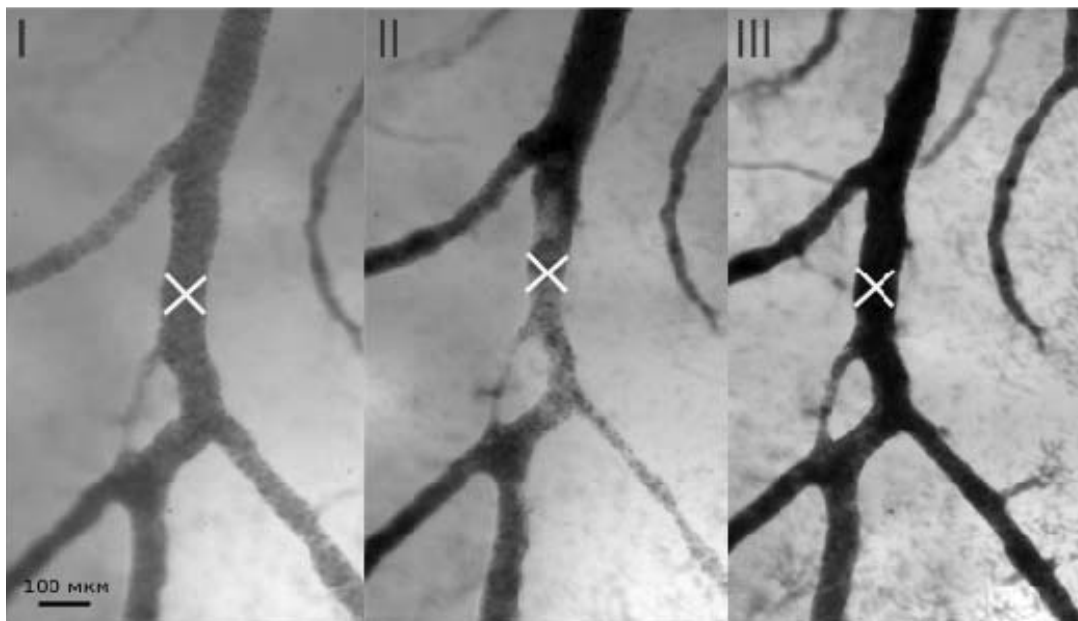


Рис. 3. Изменение артериолы ХАО эмбриона 9-дневной инкубации под действием фиолетового лазера: I – до воздействия, II – выраженная фаза реакции на воздействия, III – фаза полного восстановления после воздействия

тонком сегменте вниз по потоку, за точкой бифуркации. В этом случае снятие воздействия приводит к полному восстановлению исходного состояния сегмента сосудистой сети.

Гистограмма на рис. 4 позволяет сопоставить результаты обеих серий экспериментов. Здесь величина  $N$  есть количество случаев, когда степень изменения диаметра попадала в заданный интервал значений относительно исходного диаметра (до воздействия). Изменение диаметра сосуда оценивалось после первого 3-секундного импульса лазера.

Как можно видеть, воздействие зеленым лазером, как правило, приводило к локальному расширению сосудов. При этом у наибольшего количества сосудов (14) диаметр вырос в пределах 20% от исходного значения. Еще у 7 сосудов увеличение диаметра составило от 20 до 60%. Наконец, наблюдался один случай аномально сильного расширения (80–100%) и два случая реакции противоположной направленности – уменьшения диаметра.

Воздействие фиолетовым лазером выявило практически обратную картину. А именно 11 со-

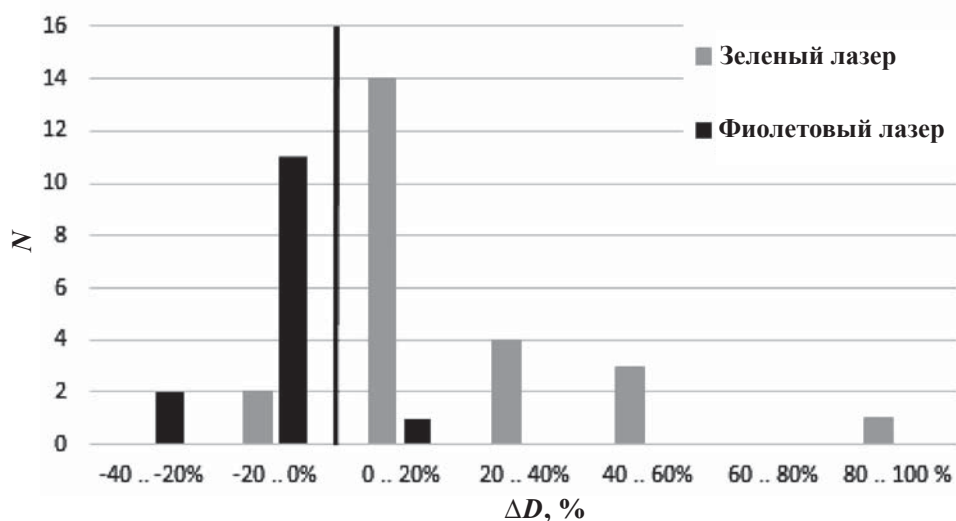


Рис. 4. Изменение размеров сосудов после воздействия зеленым и фиолетовым лазерами. Жирная вертикальная линия соответствует отсутствию реакции



судов отреагировали сужением в пределах 20% от начального диаметра, в 2 случаях констрикция была выражена сильнее, и в одном случае наблюдалась вазодилатация до 20%.

Как уже отмечалось выше, после первого воздействия зеленым лазером 22 из 24 исследованных артериол локально расширились. Однако дальнейшая реакция на серию воздействий в этой группе различалась. На рис. 5 приведены графики, характеризующие динамику изменения диаметра трех артериол сопоставимого диаметра (55, 74 и 81 мкм – кривые I, II и III соответственно).

Как можно видеть, после первого воздействия диаметры увеличились на 50, 22 и 18%, однако дальнейший ход кривых различен. В то время как для кривой I наблюдался выраженный кумулятивный эффект воздействия, действие облучений лазером накапливалось и, видимо, сосуд достиг максимальной дилатации на уровне диаметра почти вдвое (180%) больше начально-

го, кривые II и III показывают немонотонный характер реакции сосуда на серию облучений. А именно примерно через 30 с после начала эксперимента диаметр сосуда III стал уменьшаться и в итоге опустился ниже начального значения – дилатация сменилась констрикцией. Кривая II показывает аналогичную, но менее выраженную реакцию – максимум дилатации достигается позднее, примерно через 1 мин после начала эксперимента, и уменьшение диаметра не такое резкое. В итоге максимальное изменение диаметра в случаях I, II и III составило 80, 45 и 54% и наблюдалось в различные моменты времени. Финальные же изменения диаметра через 30 с после прекращения серии воздействий составляли 80, 16 и 8% соответственно. Таким образом, более тонкие сосуды при облучении зеленым лазером устойчиво расширяются, а по мере увеличения их диаметра возникает тенденция к констрикции сосудов после облучения.

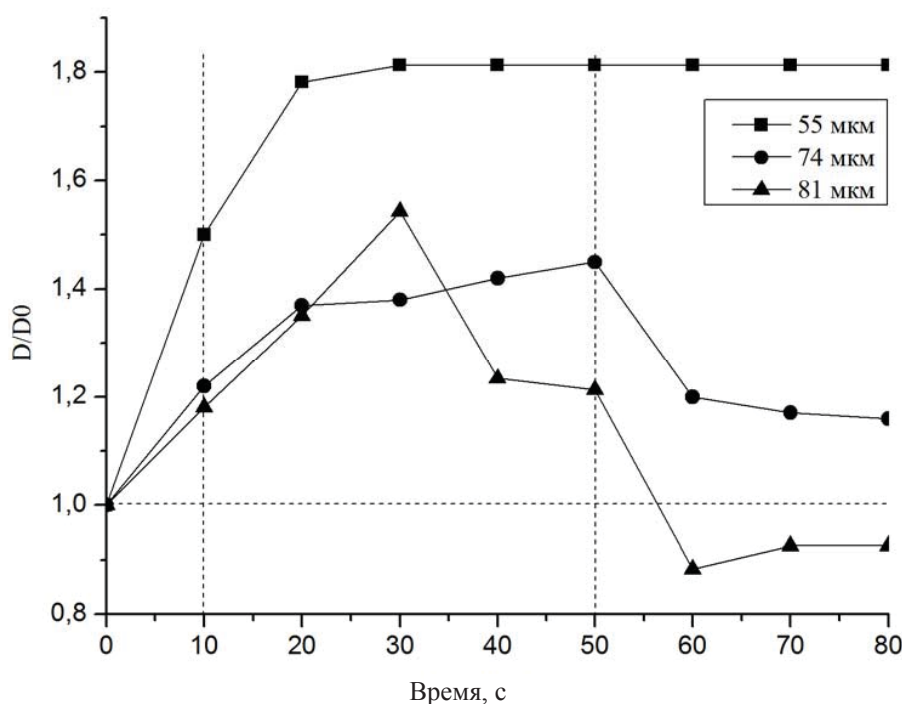


Рис. 5. Динамика изменения диаметра сосуда в ходе эксперимента для трех образцов. Интервал времени между записями – 10 с

Описанные выше результаты позволяют заключить, что ответная сосудистая реакция на лазерное излучение наблюдалась во всех проделанных нами экспериментах. Еще раз подчеркнем, что сочетание мощности, фокусировки и продолжительности лазерного излучения было таково, что не вызывало ни видимых повреждений сосудистой стенки, ни образования тромбов

в просвете сосуда. Таким образом, основная задача исследования успешно решена: предложена относительно несложная и недорогая (стоимость соответствующих элементов установки существенно меньше стоимости одного микроманипулятора) методика, позволяющая прицельно и контролируемо воздействовать на выбранный участок сосуда, вызывать изменение его диаметра



и, таким образом, заставлять реагировать окружающие фрагменты микроциркуляторной сети.

Больше вопросов вызывает анализ механизмов наблюдаемых реакций. Следует отметить, что данное исследование не имело целью предложить их доказательную физиологическую интерпретацию, так как в ходе наших экспериментов не контролировался ряд условий и параметров, что необходимо, в частности, для сопоставления данных, полученных для различной длины волны лазера (измерения проводились на различных установках). Тем не менее анализ результатов позволяет сделать ряд предположений касательно механизмов, которые активируются при облучении фрагмента сосуда.

В результате проведенного эксперимента мы увидели локальный дилатационный ответ на лазерное воздействие. Что лежит в его основе, точнее, какая часть системы «сосуд + кровь» обеспечивает реакцию? Так как сосуды хориоаллантоисной мембраны не имеют нервной регуляции, и можно исключить любые другие системные механизмы (в этом случае наблюдалась бы реакция всей сети), то речь идет о локальном механизме дилатации, который с наибольшей вероятностью опосредован оксидом азота NO, запускающим цепочку превращений и действий циклического гуанозинмонофосфата cGMP. Вероятных источников NO в данном случае два: это либо клетки эндотелия сосудистой стенки, либо сама кровь, и в первую очередь – эритроциты в ее составе [16].

Как уже упоминалось во введении, в работах [13–15] было показано, что облучение эритроцитов крови лазером заставляет их отдавать присоединенный NO, диффузия которого в клетки гладкой мускулатуры способна индуцировать расширение сосуда. Время реабсорбции (и/или диффузии) NO составляет около 2 с, что в предположении средней скорости монотонного потока в артериоле порядка 200–300 мкм/с дает оценку локализации эффекта около 400–600 мкм *вниз по потоку от места воздействия*. В наших экспериментах (см., напр., рис. 2) участок дилатации меньше, 120–200 микрон, и расположен *как вниз, так и вверх* по потоку. Однако поток крови в артериолах ХАО, как правило, сильно пульсирует вплоть до изменения направления. При этом эритроциты могут смещаться в обе стороны от места облучения, а их средняя скорость может быть значительно меньше максимальной. Таким образом, обсуждаемый механизм как минимум может иметь место.

Другой важной особенностью полученных результатов является наличие зон констрикции, окружающих область воздействия и дилатации (см. рис. 2) или же распространяющихся на значительное удаление от точки воздействия (см. рис. 3). Согласно современным представлениям [2, 17], эти наблюдения могут соответствовать так называемой распространяющейся вазоконстрикции (*conducted vasoconstriction*), эффекту, который наблюдался и исследовался для различных органов лабораторных животных, в то время как авторам неизвестны наблюдения данного эффекта в сосудах ХАО куриного эмбриона. Предположительно, данная реакция обусловлена передачей электрического импульса деполяризации по щелевым контактам между клетками эндотелия. Однако ответ на то, какая именно цепочка событий запускает этот механизм в месте воздействия, требует отдельного исследования.

Также требует дальнейшего исследования первичный механизм передачи энергии лазерного излучения крови и клеткам кровеносных сосудов. В качестве наиболее вероятного механизма следует принять фототермическое воздействие, обусловленное поглощением лазерного излучения кровью. В пользу этого механизма свидетельствует зависимость характера наблюдаемого эффекта от длины волны лазерного излучения и диаметра сосуда. Как известно, поглощение света кровью для длины волны лазерного излучения 405 нм в несколько раз выше, чем для 532 нм [18]. Таким образом, нагревание крови в результате поглощения света будет более значительным при облучении фиолетовым лазером, чем зеленым, несмотря на то что в наших экспериментах плотность мощности излучения зеленого лазера на поверхности объекта была в два раза ниже, чем фиолетового. Можно предположить, что более интенсивный нагрев вызывает констрикцию сосудов, в то время как умеренный нагрев – дилатацию. Данное предположение объясняет также тенденцию к констрикции сосудов большего диаметра при облучении их зеленым лазером. Поглощенная мощность лазерного излучения возрастает по мере увеличения диаметра сосуда, это обуславливает более интенсивный нагрев крови в нем и соответственно констрикцию сосуда.

### Заключение

В ходе данной работы были исследованы индуцированные лазерным облучением сосудодвигательные реакции одиночного артериального сосуда хориоаллантоисной мембраны



куринового эмбриона *in situ*. По итогам исследования разработанная методика представляется нам перспективной для использования в качестве неразрушающей бесконтактной физиологической пробы при исследованиях реакций микроциркуляторной сети.

### Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № 3.1586.2017/4.6.

Д. Э. Постнов также благодарит Минобрнауки РФ за поддержку в рамках задания № 3.5507.2017/6.7.

М. А. Курочкин благодарит за поддержку фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере, программа «УМНИК», грант № 8959 ГУ2015.

### Список литературы

1. Фундаментальная и клиническая физиология : учебник для студентов высших учебных заведений / под ред. А. Г. Камкина, А. А. Каменского. М. : Академия, 2004. 1072 с.
2. Jensen L. J., Holstein-Rathlou N.-H. The vascular conducted response in cerebral blood flow regulation // J. of Cerebral Blood Flow & Metabolism. 2013. Vol. 33. P. 649–656.
3. Yuan T. Y., Yan Y., Wu Y.J., Xu X. N., Li L., Jiao X. Z., Xie P., Fang L. H., Du G. H. Vasodilatory effect of a novel Rho-kinase inhibitor, DL0805-2, on the rat mesenteric artery and its potential mechanisms // Cardiovasc Drugs Ther. 2014. Vol. 28(5). P. 415–424.
4. Noguchi M., Mori A., Sakamoto K., Nakahara T., Ishii K. Vasodilator effects of ibudilast on retinal blood vessels in anesthetized rats // Biol Pharm Bull. 2009. Vol. 32(11). P. 1924–1927.
5. Kezurer N., Farah N., Mandel Y. Endovascular Electrodes for Electrical Stimulation of Blood Vessels for Vasoconstriction – a Finite Element Simulation Study // Scientific Reports. 2016. Vol. 6. P. 31507.
6. Török J., Zemančíková A. Agmatine Modulation of Noradrenergic Neurotransmission in Isolated Rat Blood Vessels // Chin. J. Physiol. 2016. Vol. 59(3). P. 131–138.
7. Liu W., Wang X., Bai K., Lin M., Sukhorukov G., Wang W. Microcapsules functionalized with neuraminidase can enter vascular endothelial cells in vitro // J. R. Soc. Interface. 2014. Vol. 11(101). P. 20141027.
8. Postnov D. D., Tuchin V. V., Sosnoviseva O. Estimation of vessel diameter and blood flow dynamics from laser speckle images // Biomed. Opt. Express. 2016. Vol. 7. P. 2759–2768.
9. Тучин В. В. Лазеры и волоконная оптика в биомедицинских исследованиях. 2-е изд., испр. и доп. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2010. 488 с.
10. Avci P., Gupta A., Sadasivam M., Vecchio D., Pam Z., Pam N., Hamblin M.R. Low-level laser (light) therapy

(LLLT) in skin : stimulating, healing, restoring // Semin. Cutan. Med. Surg. 2013. Vol. 32 (1). P. 41–52.

11. Черток В. М., Коцюба А. Е., Беспалова Е. П. Особенности реакции сосудов микроциркуляторного русла некоторых органов на воздействие гелий-неонового лазера // ТМЖ. 2007. № 3 (29). С. 48–52.
12. Hamblin M. R., Demidova T. N. Mechanisms of low level light therapy // Proc. SPIE. 2006. Vol. 6140. P. 614001.
13. Владимиров Ю. А., Клебанов Г. И., Борисенко Г. Г., Осипов А. Н. Молекулярные и клеточные механизмы действия низкоинтенсивного лазерного излучения // Биофизика. 2004. Т. 49, № 2. С. 339–350.
14. Владимиров Ю. А., Осипов А. Н., Клебанов Г. И. Фотобиологические основы терапевтического применения лазерного облучения // Биохимия. 2004. Т. 69, № 1. С. 103–113.
15. Mittermayr R., Osipov A., Piskernik C., Haindl S., Dungal P., Weber C., Vladimirov Y. A., Redl H., Kozlov A. V. Blue laser light increases perfusion of a skin flap via release of nitric oxide from hemoglobin // Mol. Med. 2007. Vol. 13 (1–2). P. 22–29.
16. Dejam A., Hunter C.J., Pelletier M.M., Hsu L.L., Machado R. F., Shiva S., Power G. G., Kelm M., Gladwin M. T., Schechter A. N. Erythrocytes are the major intravascular storage sites of nitrite in human blood // Blood. 2005. Vol. 106 (2). P. 734–739.
17. Gustafsson F., Andreassen D., Salomonsson M., Jensen B. L., Holstein-Rathlou N.-H. Conducted vasoconstriction in rat mesenteric arterioles: role for dihydropyridine-insensitive Ca(2+) channels // Amer. J. Physiol. Heart Circ. Physiol. 2001. Vol. 280 (2). P. H582–H590.
18. McKenzie A. L. Physics of thermal processes in laser-tissue interaction // Phys. in Med. and Biol. 1990. Vol. 35 (9). P. 1175.

### Laser-induced Vasomotor Responses on Chorioallantoic Membrane

**E. S. Stiukhina, M. A. Kurochkin,  
I. V. Fedosov, D. E. Postnov**

Elena S. Stiukhina, ORCID 0000-0003-1021-358X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ells03@yandex.ru

Maxim A. Kurochkin, ORCID 0000-0001-6688-4724, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, maxim\_optics@mail.ru

Ivan V. Fedosov, ORCID 0000-0002-3615-245X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, fedosov\_optics@mail.ru

Dmitry E. Postnov, ORCID 0000-0002-6575-0975, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, postnov@info.sgu.ru

The strength and the specific features of the vasomotor responses provide important information about the healthy state of the blood vessel, since its contraction or dilation is caused by the activation



or relaxation of vascular smooth muscle cells of the vascular wall and appears to be a universal response to the a number of physiological regulatory pathways, including humoral and neurogenic ones. While the methods for testing the isolated vessel fragment *ex vivo* are well developed and widely used in research, a similar problem with respect to a functioning microcirculatory network is much more complicated and largely unresolved. In this paper, we investigate the possibilities of a new method of to test a fragment of an arterial vessel within the network. Namely, we study the vasomotor reactions of a single arterial vessel of a chick embryo

chorioallantoic membrane *in situ* induced by laser irradiation. Our results show that the reaction type (dilatation or constriction) depends essentially on the wavelength of the laser radiation. In a number of cases, a biphasic response is detected, when initial dilatation upon repeated exposures is replaced by constriction. The developed technique is proposed to be used as a nondestructive and non-contact experimental technique for the studies of microcirculatory network functions.

**Key words:** vasoreactivity, laser irradiation, red blood cells, nitric oxide (NO).

---

**Образец для цитирования:**

Стюхина Е. С., Курочкин М. А., Федосов И. В., Постнов Д. Э. Лазер-индуцированные сосудодвигательные реакции на хориоаллантоисной мембране // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 71–78. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-71-78.

**Cite this article as:**

Stiukhina E. S., Kurochkin M. A., Fedosov I. V., Postnov D. E. Laser-induced Vasomotor Responses on Chorioallantoic Membrane. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 71–78 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-71-78.

---



УДК 595.76:591.9

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛОВУШКИ МАЛЕЗА ПРИ ИЗУЧЕНИИ ФАУНЫ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) НА ТЕРРИТОРИИ НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА «ХВАЛЫНСКИЙ» САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ



А. С. Сажнев, В. В. Аникин

Сажнев Алексей Сергеевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных, Институт биологии внутренних вод имени И. Д. Папанина РАН, Борок Ярославской области, sazh@list.ru

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор кафедры морфологии и экологии животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, anikinvasiliiv@mail.ru

В статье приводятся результаты использования ловушки Малеза при исследовании локальной фауны жесткокрылых на территории национального парка «Хвалынский» Саратовской области. Составлен список из 95 видов, относящихся к 32 семействам Coleoptera. *Antherophagus pallens* (Linnaeus, 1758) и *Saperda octopunctata* (Scopoli, 1772) приводятся для региона впервые. Экологические группы жесткокрылых в сборах были представлены: гидробионтами – 3 вида; амфибионтами – 2; гигрофильными и мезофильными герпетобионтами – 3; мицетобионтами – 4, хорто- и дендробионтами, включая антофильные виды – остальные. Скрытноживущие ксилобионты выделены в отдельную группу – 6 видов. По качественным показателям сборы неоднородны – коэффициент сходства по Жаккару < 5%, что, вероятно, связано с сезонными изменениями в колеоптерофауне района исследований либо с фенологией отдельных видов. Применение ловушки в изучении биоразнообразия отдельных регионов – это необходимая практика в исследовании экосистем. За 4 года использования ловушки в изучении локальной фауны удалось обнаружить 23 новых для Саратовской области вида жесткокрылых. Применение метода в различных типах зональных и внутризональных биотопов в регионе, несомненно, позволит получить новые интересные результаты.

**Ключевые слова:** жуки, фауна, Поволжье, биоразнообразие, национальный парк.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-79-85

### Введение

Ловушка Малеза, или палаточная ловушка [1], применяется для пассивного отлова летающих насекомых активных в дневное и ночное время, в том числе с нейтральным фототаксисом, служит в качестве постоянно действующего оборудования, что позволяет получать количественные данные для сравнительных фаунистических исследований [2]. Значительную часть в сборах с применением палаточной ловушки составляют жесткокрылые, что было показано в предыдущих

работах [2–4]. Настоящая статья служит очередным этапом в инвентаризации колеоптерофауны национального парка «Хвалынский» и Саратовской области в целом [5–11], а с учетом современных данных о снижении биоразнообразия и численности насекомых в Европе [12] многолетний мониторинг экосистем с применением количественных методов, таких как ловушки Малеза, приобретает особую актуальность.

Палаточные ловушки широко применяются в исследовании локальных энтомофаун различных регионов, в основном совместно с другими методиками, при изучении  $\alpha$ - и  $\beta$ -разнообразия [13–15]. В основном это комплексные работы с обработкой количественных данных, которые затрагивают многие группы насекомых, но без детальной идентификации на уровне рода/вида, либо исследования проведены по другим отрядам (Hymenoptera, Diptera), и только отдельные работы посвящены жесткокрылым [16, 17]. В России исследования, посвященные использованию ловушки Малеза при изучении локальных колеоптерофаун, также единичны [3, 18].

### Материал и методы

Материал для настоящего сообщения собирался В. В. Аникиным в 2014–2017 гг. на севере Нижнего Поволжья: Саратовская обл., Хвалынский р-н, 5 км 3 Хвалынска, национальный парк «Хвалынский», биологическая станция СГУ, дача купца Хренова, N 52°29'26" E 48°02'75", h=302 м. Для большей эффективности ловушку устанавливали в экотонной зоне на границе смешанного леса и опушки, ориентируя передний край с ловчим стаканом к свету. Сборами охвачены фенологически аналогичные периоды разных лет: 28.06–8.07.2014, 21–23.08.2014, 27.06–6.07.2015, 4–14.07.2016 и 1–10.07.2017. Всего отработано 48 ловушко-суток. В качестве фиксатора применяли этиловый спирт.

В работе использована система Coleoptera, принятая в палеарктическом каталоге [19–26], внутри семейств виды расположены в алфавитном порядке.

**Результаты и их обсуждение**

В ходе проведенных исследований был собран 501 экземпляр 95 видов жесткокрылых, относящихся к 32 семействам (таблица).

Наиболее богато представлены в сборах листоеды (Chrysomelidae) – 11 видов, на втором месте семейство Coccinellidae – 10 видов, по 9 видов в семействах Cerambycidae и Mordellidae.

**Список зарегистрированных видов, их распределение по годам исследования с указанием количества (N, экз.)**

№	Таксоны	2014	2015	2016	2017
	<b>Dytiscidae</b>				
1	<i>Ilybius fenestratus</i> (Fabricius, 1781)	–	–	–	1
	<b>Carabidae</b>				
2	<i>Amara majuscula</i> (Chaudoir, 1850)	–	–	5	–
3	<i>Stenolophus mixtus</i> (Herbst, 1784)	–	–	–	1
	<b>Hydrophilidae</b>				
4	<i>Enochrus quadripunctatus</i> (Herbst, 1797)	–	–	–	1
5	<i>Hydrobius fuscipes</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	1	1
	<b>Staphylinidae</b>				
6	<i>Oxyporus rufus</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	–	–
7	<i>Velleius dilatatus</i> (Fabricius, 1787)	–	–	1	–
	<b>Scarabaeidae</b>				
8	<i>Omaloelia spiraeae</i> (Pallas, 1773)	–	–	–	2
	<b>Scirtidae</b>				
9	<i>Cyphon palustris</i> Thomson, 1855	–	1	–	–
10	<i>Scirtes hemisphaericus</i> (Linnaeus, 1767)	1	–	–	–
	<b>Buprestidae</b>				
11	<i>Anthaxia quadripunctata</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	–	2
12	<i>Buprestis octoguttata</i> Linnaeus, 1767	1	–	–	–
13	<i>Coraeus elatus</i> (Fabricius, 1787)	–	1	–	1
	<b>Elateridae</b>				
14	<i>Dicronychus equiseti</i> (Herbst, 1784)	–	1	–	–
15	<i>Melanotus villosus</i> (Geoffroy, 1785)	–	–	1	–
16	<i>Prosternon tessellatum</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	–	–
	<b>Eucnemidae</b>				
17	<i>Hylis procerulus</i> (Mannerheim, 1823)	1	–	–	–
	<b>Throscidae</b>				
18	<i>Aulonothroscus brevicollis</i> (Bonvouloir, 1859)	1	–	–	–
19	<i>Triaxagus dermestoides</i> (Linnaeus, 1767)	–	4	–	–
	<b>Lampyridae</b>				
20	<i>Lampyris noctiluca</i> (Linnaeus, 1767)	–	1	–	–
	<b>Cantharidae</b>				
21	<i>Malthinus flaveolus</i> (Herbst, 1786)	–	1	–	–
22	<i>Malthodes crassicornis</i> (Maeklin, 1846)	–	2	1	–
	<b>Dermestidae</b>				
23	<i>Anthrenus museorum</i> (Linnaeus, 1761)	–	–	1	–
24	<i>Attagenus schaefferi</i> (Herbst, 1792)	–	–	–	1
	<b>Anobiidae</b>				
25	<i>Lasioderma serricorne</i> (Fabricius, 1792)	–	–	–	1
26	<i>Ptinus rufipes</i> Olivier, 1790	–	2	–	–
27	<i>Xyletinus ater</i> (Creutzer, 1796)	–	–	1	–
	<b>Melyridae</b>				
28	<i>Dasytes niger</i> (Linnaeus, 1761)	–	70	111	–
29	<i>D. obscurus</i> Gyllenhal, 1813	58	21	31	–





Продолжение табл.

№	Таксоны	2014	2015	2016	2017
30	<i>D. virens</i> (Marsham, 1802)	–	1	1	–
	<b>Malachiidae</b>				
31	<i>Apalochrus femoralis</i> Erichson, 1840	1	–	1	–
32	<i>Attalus amictus</i> (Erichson, 1840)	–	1	–	–
	<b>Kateretidae</b>				
33	<i>Brachypterus glaber</i> (Newman, 1834)	1	–	–	–
	<b>Nitidulidae</b>				
34	<i>Eपुरaea aestiva</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	–	–
	<b>Cryptophagidae</b>				
35	* <i>Antherophagus pallens</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	–	1
	<b>Erotylidae</b>				
36	<i>Triplax lepida</i> (Faldermann, 1837)	–	1	–	–
37	<i>T. rufipes</i> (Fabricius, 1787)	1	–	–	–
	<b>Coccinellidae</b>				
38	<i>Calvia decemguttata</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	–	1
39	<i>Coccinula quatuordecimpustulata</i> (Linnaeus, 1758)	–	–	1	1
40	<i>Hippodamia variegata</i> (Goeze, 1777)	1	–	1	–
41	<i>Propylea quatuordecimpunctata</i> (Linnaeus, 1758)	1	–	1	–
42	<i>Psyllobora vigintiduopunctata</i> (Linnaeus, 1758)	2	3	–	–
43	<i>Scymnus auritus</i> Thunberg, 1795	1	–	–	–
44	<i>S. frontalis</i> (Fabricius, 1787)	3	1	–	–
45	<i>S. haemorrhoidalis</i> Herbst, 1797	1	–	–	–
46	<i>Stethorus punctillum</i> (Weise, 1891)	–	4	4	–
47	<i>Vibidia duodecimguttata</i> (Poda, 1761)	–	1	1	3
	<b>Latridiidae</b>				
48	<i>Latridius minutus</i> (Linnaeus, 1767)	1	–	–	–
49	<i>Melanophthalma distinguenda</i> (Comolli, 1837)	–	3	–	–
	<b>Mordellidae</b>				
50	<i>Curtimorda bisignata</i> (Redtenbacher, 1849)	1	–	–	–
51	<i>Mordella viridescens</i> Costa, 1854	–	–	2	–
52	<i>Mordellistena parvula</i> (Gyllenhal, 1827)	–	1	1	2
53	<i>M. pumila</i> (Gyllenhal, 1810)	1	3	–	–
54	<i>M. variegata</i> (Fabricius, 1798)	–	5	–	–
55	<i>Mordellistenula perrisi</i> (Mulsant, 1857)	–	–	1	–
56	<i>Mordellochroa tournieri</i> (Emery, 1876)	–	3	2	–
57	<i>Tomoxia bucephala</i> Costa, 1854	1	–	5	–
58	<i>Variimorda briantea</i> (Comolli, 1837)	–	1	–	–
59	<i>V. villosa</i> (Schrank von Paula, 1781)	–	–	1	–
	<b>Oedemeridae</b>				
60	<i>Oedemera femorata</i> (Scopoli, 1763)	–	7	3	–
61	<i>O. podagrariae</i> (Linnaeus, 1767)	–	2	2	–
	<b>Scraptiidae</b>				
62	<i>Anaspis flava</i> (Linnaeus, 1758)	2	–	7	–



Окончание табл.

№	Таксоны	2014	2015	2016	2017
63	<i>A. frontalis</i> (Linnaeus, 1758)	2	–	2	–
64	<i>A. thoracica</i> (Linnaeus, 1758)	–	15	–	–
65	<i>Cyrtanaspis phalerata</i> (Germar, 1847)	–	5	–	–
	<b>Anthicidae</b>				
66	<i>Anthicus antherinus</i> (Linnaeus, 1760)	1	–	–	–
	<b>Aderidae</b>				
67	<i>Anidorus nigrinus</i> (Germar, 1831)	1	–	–	–
	<b>Tenebrionidae</b>				
68	<i>Hymenalia rufipes</i> (Fabricius 1792)	–	1	–	–
69	<i>Isomira murina</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	–	–
70	<i>Lagria hirta</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	4	–
	<b>Cerambycidae</b>				
71	<i>Akimerus schaefferi</i> (Laicharting, 1784)	–	–	1	–
72	<i>Alosterna tabacicolor</i> (DeGeer, 1775)	–	4	–	–
73	<i>Dinoptera collaris</i> (Linnaeus, 1758)	1	–	–	–
74	<i>Leptura quadrifasciata</i> Linnaeus, 1758	–	–	1	–
75	<i>Ropalopus insubricus fischeri</i> (Krynicky, 1829)	–	–	–	1
76	<i>Rupela maculata</i> (Poda, 1761)	–	3	–	–
77	* <i>Saperda octopunctata</i> (Scopoli, 1772)	–	–	–	1
78	<i>Stenurella bifasciata</i> (Müller, 1776)	–	1	–	–
79	<i>Strangalia attenuata</i> (Linnaeus, 1758)	–	2	–	–
	<b>Chrysomelidae</b>				
80	<i>Bruchus atomarius</i> (Linnaeus, 1761)	–	–	2	–
81	<i>Cassida nebulosa</i> Linnaeus, 1758	–	–	–	1
82	<i>Chaetocnema hortensis</i> (Geoffroy, 1785)	–	1	–	–
83	<i>Coptocephala quadrimaculata</i> (Linnaeus, 1767)	–	–	–	1
84	<i>Crepidodera aurata</i> (Marsham, 1802)	–	1	–	–
85	<i>Cryptocephalus bipunctatus</i> (Linnaeus, 1758)	1	–	–	–
86	<i>C. moraei</i> (Linnaeus, 1758)	–	2	–	–
87	<i>Dibolia cynoglossi</i> (Koch, 1803)	–	–	–	1
88	<i>Galeruca tanacetii</i> (Linnaeus, 1758)	–	1	–	–
89	<i>Phyllotreta atra</i> (Fabricius, 1775)	–	–	2	–
90	<i>Ph. vittula</i> (Redtenbacher, 1849)	–	–	1	–
91	<i>Spermophagus sericeus</i> (Geoffroy, 1785)	–	1	1	–
	<b>Anthribidae</b>				
92	<i>Bruchela suturalis</i> (Fabricius, 1792)	–	–	–	1
	<b>Curculionidae</b>				
93	<i>Larinus turbinatus</i> Gyllenhal, 1836	–	1	–	–
94	<i>Liophloeus tessulatus</i> (Müller, 1776)	–	–	–	1
95	<i>Xyleborus dispar</i> (Fabricius, 1792)	4	–	–	–
	Итого:	<u>25</u> 90	<u>43</u> 184	<u>33</u> 201	<u>20</u> 26

Примечание. \* – виды новые для Саратовской области; в итоговой строке числитель – число видов (*S*), знаменатель – число экземпляров (*N*).



Ранее [3] при помощи использованной методики удалось выявить новые таксоны (1 семейство и 21 вид) жесткокрылых для территории Саратовской области. В сборах 2017 г. 2 вида оказались новыми для региона – *Antherophagus pallens* (Linnaeus, 1758) и *Saperda octopunctata* (Scopoli, 1772).

Экологические группы жесткокрылых в сборах представлены (рис. 1): гидробионты – 3 вида (семейства Dytiscidae и Hydrophilidae); ам-

фибионтами – 2 вида (Scirtidae); гигрофильными и мезофильными герпетобионтами – 3 вида (семейства Carabidae и Anthicidae); мицетобионтами – 4 вида (*Oxyporus rufus* (Linnaeus, 1758), виды Erotylidae и др.), хорто- и дендробионтами из различных семейств, включая антофильные виды. Скрытноживущие ксилобионты выделены нами в отдельную группу – 6 видов, в частности это представители семейств Eucnemidae, Throscidae и др.

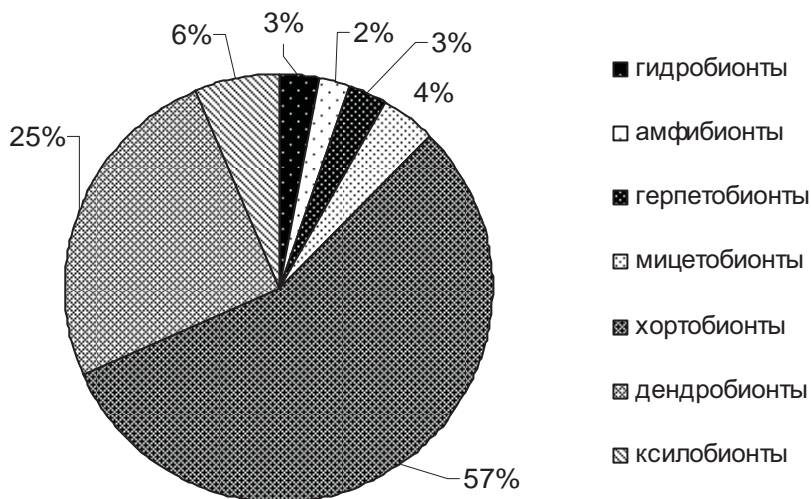


Рис. 1. Доля экологических группировок жесткокрылых в сборах ловушкой Малеза за 2014–2017 гг.

Из редких видов в сборах отмечены *Scymnus auritus* Thunberg, 1795, *Akimerus schaefferi* (Laicharting, 1784), *Ropalopus insubricus fischeri* (Krynicky, 1829). Интересна находка *Velleius dilatatus* (Fabricius, 1787), вид развивается в гнездах *Vespa crabro* Linnaeus, 1758.

Если проследить межгодовую динамику за все время исследования, то видно, что количество видов ( $S$ ) в пересчете на 1 ловушко-сутки варьирует незначительно (в пределах 1,9–3,9 единиц), тогда как численность ( $N$ ) в разные годы изменяется в довольно существенных пределах (рис. 2). По качественным показателям сборы неоднородны – коэффициент сходства по Жаккару ( $K_f$ ) < 5%. В большинстве случаев это связано с сезонными изменениями в колеоптерофауне района исследований либо с фенологией отдельных видов, например, в большинстве случаев доминирующими в сборах были представители рода *Dasytes* – от 38,0 до 64,4%. Значительную роль в динамике фауны играет высокая мобильность видов, на отлов которых направлено использование ловушки Малеза, а также ее неселективность. Можно предположить, что значительная часть

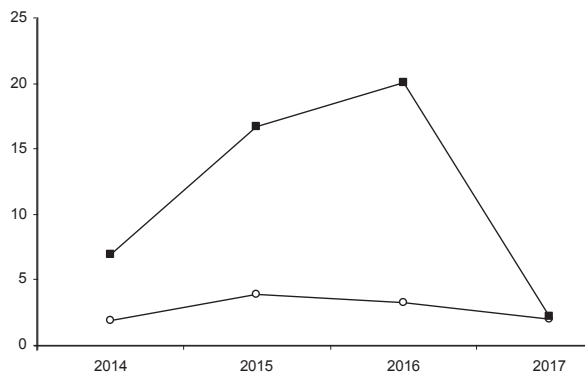


Рис. 2. Количество видов и общая численность жесткокрылых в сборах ловушкой Малеза за все время исследования:  $S$  – число видов,  $N$  – число экземпляров; —○—  $S$ , —■—  $N$

представителей в пробах относится к случайным и мигрантным видам, не реализующим свой жизненный цикл в исследуемом биотопе полностью.

Таким образом, применение ловушки Малеза на модельном участке при изучении локальной колеоптерофауны в течение нескольких сезонов показывает неоднородность фауны во времени и пространстве и наличие в ее составе лобильного



комплекса видов [27], роль которых в формировании конкретного сообщества, вероятно, невелика. Но в целом применение ловушки в изучении биоразнообразия отдельных регионов – это необходимая практика в исследовании экосистем, что подтверждено многими публикациями [13–15], включая те, что проведены с применением современных методов молекулярно-генетических исследований [28–36].

В итоге за 4 года использования ловушки Малеза при изучении локальной фауны удалось обнаружить 23 новых для Саратовской области вида жесткокрылых, если же применить методику в разных типах зональных и интразональных биотопов региона, можно ожидать еще более интересных результатов. С другой стороны, показано, что массивированные сборы разными методами в течение сезона выявляют локальную фауну с такой же полнотой, как и многолетние нерегулярные сборы [27].

#### Список литературы

1. *Malaise R.* A new insect-trap // *Entomol. Tidskr.* 1937. Vol. 58. P. 148–160
2. *Стороженко С. Ю., Холин С. К., Шляхтёнок А. С., Сидоренко В. С.* Использование ловушки Малеза для эколого-фаунистических исследований : Сравнительный анализ // Чтения памяти Алексея Ивановича Куренцова. Владивосток : Дальнаука, 2007. Вып. 18. С. 99–105.
3. *Сажнев А. С., Аникин В. В.* Новые для территории Саратовской области виды жесткокрылых насекомых (Insecta : Coleoptera) собранные ловушкой Малеза // Эверсманния. Энтомологические исследования в России и соседних регионах. 2017. Вып. 50. С. 6–7.
4. *Терешкин А. М., Шляхтенко А. С.* Опыт использования ловушки Малеза для изучения насекомых // Зоол. журн. 1989. Т. 68, вып. 2. С. 290–292.
5. *Аникин В. В.* Редкие насекомые Национального парка «Хвалынский». Саратов ; Хвалынский : Амирит, 2015. 54 с.
6. *Сажнев А. С.* К фауне и экологии прибрежных жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) национального парка «Хвалынский» // Энтотом. и паразитол. исслед. в Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2012. Вып. 10. С. 63–66.
7. *Сажнев А.С.* К фауне и экологии прибрежных жесткокрылых (Coleoptera) Национального парка «Хвалынский». II // Энтотом. и паразитол. исслед. в Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2014. Вып. 11. С. 101–103.
8. *Сажнев А.С.* Жесткокрылые (Coleoptera), пойманные световой ловушкой на территории национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) // Науч. тр. гос. природ. заповедника «Присурский». Чебоксары, 2015. Т. 30, вып. 1. С. 222–225.
9. *Сажнев А. С.* Водные жесткокрылые (Insecta : Coleoptera) национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 9. Саратов ; Хвалынский : Амирит, 2017. С. 85–88.
10. *Сажнев А. С., Аникин В. В.* Новые для Саратовской области виды жесткокрылых (Coleoptera), обнаруженные на территории национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 8. Саратов ; Хвалынский : Амирит, 2016. С. 136–138.
11. *Сажнев А. С., Халилов Э. С., Аникин В. В.* Эколого-фаунистическая характеристика нидикольных жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) Национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 1. С. 95–100.
12. *Hallmann C. A., Sorg M., Jongejans E., Siepel H., Hofland N., Schwan H.* More than 75 percent decline over 27 years in total flying insect biomass in protected areas // PLoS ONE. 2017. Vol. 12, № 10. P. e0185809.
13. *Steyskal G.* A bibliography of the Malaise trap // *Proc. Entomol. Soc. Wash.* 1981. Vol. 83, № 2. P. 225–229.
14. *Campbell J. W., Hanula J. L.* Efficiency of malaise traps and colored pan traps for collecting flower visiting insects from three forested ecosystems // *J. Insect Conserv.* 2007. Vol. 11. P. 399–408.
15. *Matthews R. W., Matthews J. R.* Malaise trap: it's utility and potential for sampling insect populations // *The Great Lakes Entomologist.* 1971. Vol. 4, № 4. P. 1–6.
16. *Ulyshen M. D., Hanula J. L., Horn S.* Using Malaise traps to sample ground beetles (Coleoptera : Carabidae) // *The Canadian Entomologist.* 2005. Vol. 137, № 2. P. 251–256.
17. *Jackman J. A., Nelson C. R.* Diversity and Phenology of Tumbling Flower Beetles (Coleoptera : Mordellidae) Captured in a Malaise Trap // *Entomological News.* 1995. Vol. 106, № 3. P. 97–107.
18. *Негробов О. П., Цуриков М. Н.* Использование ловушки Малезе в изучении энтомофауны Усманского бора // Состояние и проблемы экосистем Усманского бора. Воронеж : Изд-во ВГУ, 1992. Вып. 1. С. 84–91.
19. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata-Myxophaga-Adephaga / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2003. 819 p.*
20. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2. Hydrophiloidea-Histeroidea-Staphylinoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2004. 942 p.*
21. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 3. Scarabaeoidea-Scirtoidea-Dascilloidea-Buprestoidea-Byrrhoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2006. 690 p.*
22. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 4. Elateroidea-Derodontoidea-Bostrichoidea. Lymexyloidea-Cleroidea-Cucujoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2007. 935 p.*
23. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 5. Tenebrionidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2008. 670 p.*



24. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 6. Chrysomeloidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2010. 924 p.
25. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 7. Curculionioidea I / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2011. 373 p.
26. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 8. Curculionioidea II / eds. I. Löbl, A. Smetana. Leiden ; Boston : Brill, 2013. 700 p.
27. Макаров К. В., Маталин А. В. Локальная фауна жулиц (Coleoptera, Scarabidae) как объект изучения (на примере карабидофауны Приэльтонья) // Виды и сообщества в экстремальных условиях. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. С. 353–373.
28. Townes H. A light-weight Malaise trap // Entomology News. 1972. Vol. 83. P. 239–247.
29. Toda M., Kitching R. L. (eds.) Forest ecosystems: the assessment of plant and animal biodiversity in forest ecosystems // IBOY-DIOWPA : Biodiversity assessment program in the Western Pacific and Asia region. 1999. Vol. 2. P. 1–95.
30. Стороженко С. Ю., Сидоренко В. С., Лафер Г. Ш., Холин С. К. Международный год изучения биоразнообразия (ИБОУ) : насекомые лесных экосистем Приморского края // Чтения памяти Алексея Ивановича Куренцова. Вып. 13. Владивосток : Дальнаука, 2003. С. 31–52.
31. Aagaard K., Berggren K., Hebert P. D. N., Sones J., McClenaghan B., Ekrem T. Investigating suburban micromoth diversity using DNA barcoding of Malaise trap samples // Urban Ecosystems. 2017. Vol. 20. P. 353–361.
32. Bukowski B., Hanisch P.E., Tubaro P. L., Lijtmaer D. A. First results of the Global Malaise Trap Program in Argentina: strikingly high biodiversity in the southern extreme of the Atlantic Forest // Genome. 2015. Vol. 58. P. 202.
33. Geiger M.F., Moriniere J., Hausmann A., Haszprunar G., Wagele W., Hebert P. D. N., Rulik B. Testing the Global Malaise Trap Program – How well does the current barcode reference library identify flying insects in Germany? // Biodiversity Data Journal. 2016. Vol. 4. P. e10671. DOI:10.3897/BDJ.4.e10671.
34. Karlsson D., Pape T., Johanson K.A., Liljebblad, J., Ronquist F. The Swedish Malaise Trap Project, or how many species of Hymenoptera and Diptera are there in Sweden? // Entomologisk Tidskrift. 2005. Vol. 126. P. 43–53.
35. Perez K. H. J., Sones J. E., deWaard J. R., Hebert P. D. N. The Global Malaise Program: assessing global biodiversity using mass sampling and DNA barcoding // Genome. 2015. Vol. 58. P. 266–266.
36. Zlotnick B., Kohn J., Dannecker D., Levesque-Beaudin V. «Barcoding our Backyard» at ResMed, Inc. : 52-consecutive weeks Malaise trap project at a corporate headquarters in a Global biodiversity hotspot // Genome. 2015. Vol. 58. P. 303.

**The Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) in the Territory of National Park «Khvalynsky» Saratov Province**

**A. S. Sazhnev, V. V. Anikin**

Alexey S. Sazhnev, ORCID 0000-0002-0907-5194, Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, 109, Borok (Yaroslavl' Province), 152742, Russia, sazhn@list.ru

Visilii V. Anikin, ORCID 0000-0001-8575-5418, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, anikinvasilii@mail.ru

In the article results of use of Malaise trap for the study of the beetles local fauna (Insecta: Coleoptera) in the territory of National Park «Khvalynsky» is given. Compiled a list of 95 species from 32 families Coleoptera. *Antherophagus pallens* (Linnaeus, 1758) and *Saperda octopunctata* (Scopoli, 1772) are recorded for Saratov region in first time. The ecological groups of Coleoptera in the collections are represented by: hydrobionts – 3 species; amphibionts – 2; hygrophilic and mesophilic herpetobionts – 3; mycetobionts – 4, chorto- and dendrobionts, including anthophilous species – other species. Xylobionts are isolated by us into a separate group – 6 species. On qualitative indicators, the fees are not homogeneous – the Jacquard index <5%. This is associated with seasonal changes in the coleopteran fauna of the study area, or with the phenology of individual species. The use of the Malaise trap in the study of the biodiversity of individual regions is a necessary practice in the study of ecosystems. During 4 years of using the Malaise trap in the study of the local fauna, it was possible to find 23 new species of Coleoptera for the Saratov Province. The application of the method in different types of zonal and intrazonal biotopes in the region will provide new interesting results.

**Key words:** Coleoptera, fauna, Volga region, biodiversity, national park.

**Образец для цитирования:**

Сажнев А. С., Аникин В. В. Использование ловушки малеза при изучении фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) на территории национального парка «Хвалынский» Саратовской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 79–85. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-79-85.

**Cite this article as:**

Sazhnev A. S., Anikin V. V. The Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) in the Territory of National Park «Khvalynsky» Saratov Province. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 79–85 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-79-85.



УДК 612.826.4

## ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЯЦИИ РЕГУЛЯРНОЙ И НЕРЕГУЛЯРНОЙ СПАЙКОВОЙ АКТИВНОСТИ НЕЙРОНОВ СУПРАХИАЗМАТИЧЕСКОГО ЯДРА АРГИНИН-ВАЗОПРЕССИНОМ



М. А. Ткачева, С. Д. Карян, Е. М. Инюшкина, А. Н. Инюшкин

Маргарита Андреевна Ткачева, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, tkachevara@mail.ru

Сона Давидовна Карян, аспирант кафедры физиологии человека и животных, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, sona.karyan@mail.ru

Елена Михайловна Инюшкина, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, inyushkina@mail.ru

Алексей Николаевич Инюшкин, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой физиологии человека и животных, Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, ainyushkin@mail.ru

Супрахиазматическое ядро, генерирующее биологические циркадианные ритмы млекопитающих и человека, содержит большое количество нейронов, продуцирующих аргинин-вазопрессин. В экспериментах *in vitro* на срезах гипоталамуса крыс выполнен сравнительный анализ влияния 20 нМ аргинин-вазопрессина на параметры спайковой активности нейронов супрахиазматического ядра с регулярной ( $n = 23$ ) и нерегулярной ( $n = 28$ ) активностью. Аппликации вазопрессина приводили к росту частоты генерации потенциалов действия у нейронов обеих групп, однако процент клеток с нерегулярной активностью, ответивших на воздействие, оказался более высоким: частота генерации спайков под влиянием вазопрессина возросла у 64,3% нейронов с нерегулярной и 21,7% нейронов с регулярной активностью. Данные реакции активности нейронов также характеризовались снижением степени нерегулярности генерации спайков, в качестве показателя которой использовали энтропию логарифма распределения межспайковых интервалов. Воздействие вазопрессина, однако, не приводило к изменениям обоюдной информации между сопряженными межспайковыми интервалами, что свидетельствует об отсутствии существенного влияния данного пептида на степень паттернирования информации в спайковом коде исследуемых клеток. Полученные результаты указывают на способность аргинин-вазопрессина модулировать активность нейронов супрахиазматического ядра. Преимущественное влияние вазопрессина на нейроны с нерегулярной активностью указывает на то, что для проявления его эффектов необходима интактность синаптических афферентных входов. В то же время относительно слабое влияние вазопрессина на клетки с регулярной активностью делает маловероятным реализацию эффектов пептида на уровне собственных пейсмекерных механизмов генерации спайков.

**Ключевые слова:** аргинин-вазопрессин, супрахиазматическое ядро, циркадианный осциллятор, спайковая активность, потенциалы действия, кодирование информации, биологические ритмы.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-86-90

### Введение

Супрахиазматическое ядро, отвечающее за биологические ритмы млекопитающих и человека, отличается разнообразием нейронов, входящих в его состав, и их химическими свойствами. Нейропептидом, наиболее широко распространенным в супрахиазматическом ядре, является аргинин-вазопрессин, который продуцируется примерно третью расположенных здесь клеток. Кроме того, в данном ядре выявлена высокая доля нейронов (более 40%), осуществляющих процессинг специфических для этого пептида рецепторов V1a [1, 2]. Эти данные косвенно указывают на важность роли вазопрессинергических структур в функции циркадианного осциллятора супрахиазматического ядра, однако механизмы физиологической активности аргинин-вазопрессина на уровне данного гипоталамического ядра изучены недостаточно.

Исследования *in vivo* и *in vitro* показывают функциональную важность локальной вазопрессинергической сигнализации. Аксоны многих вазопрессинергических клеток проецируются местно в пределах супрахиазматического ядра, заполняя медиальную, дорсальную и латеральную его части, а также следуют в вентральную часть ядра [3]. Локальное высвобождение вазопрессина в супрахиазматическом ядре продемонстрировано с помощью техники микродиализа, при этом выход вазопрессина из аксонных терминалей может дополняться высвобождением этого пептида из дендритов и тел нейронов [4,5]. Установлено, что важнейшая функция аргинин-вазопрессина, местно высвобождающегося в супрахиазматическом ядре, заключается в синхронизации активности нейронов циркадианного осциллятора [6].

В наших предыдущих исследованиях спайковой активности нейронов циркадианного осциллятора было продемонстрировано наличие у преобладающего числа клеток регулярной либо нерегулярной активности [7]. Данные типы спайковой активности различаются не только частотой генерации потенциалов действия, но и параметрами импульсного кодирования информации – энтропией распределения межспайковых



интервалов, являющейся показателем неоднородности их продолжительности, и обоюдной информацией между сопряжёнными межспайковыми интервалами, отражающей степень паттернирования спайковой информации [7–9]. Основной задачей настоящего исследования был сравнительный анализ модулирующего влияния аргинин-вазопрессина на нейроны супрахиазматического ядра с регулярной и нерегулярной активностью.

### Материал и методы

Эксперименты выполнены на крысах-самцах Вистар массой тела 80 – 140 г в возрасте 4–6 недель. Экспериментальный протокол был согласован с комиссией по биологической этике Самарского национального исследовательского университета им. академика С. П. Королёва. Животных содержали в условиях свободного доступа к пище и воде при режиме освещения в виде регулярной смены 12-часовых светлых и тёмных периодов.

В начале эксперимента крыс анестезировали уретаном (1.2 г/кг массы тела внутривенно) и декапитировали. Головной мозг извлекали из полости черепа, охлаждали в искусственной цереброспинальной жидкости при температуре 1–3 °С, а затем с помощью вибратора готовили сагиттальные срезы гипоталамуса толщиной 300 мкм, включающие супрахиазматическое ядро. Срезы по меньшей мере в течение часа инкубировали в насыщенной кислородом искусственной цереброспинальной жидкости при температуре 37 °С вплоть до начала регистрации. Для регистрации спайковой активности нейронов срезы переносили в камеру из органического стекла и перфузировали с постоянной скоростью 1,5 мл/мин с помощью перистальтической помпы. Регистрацию производили при температуре 27–30 °С.

Спайковую активность нейронов супрахиазматического ядра регистрировали внеклеточно с помощью стеклянных микроэлектродов, заполненных искусственной цереброспинальной жидкостью для перфузии среза. Сигнал от микроэлектрода усиливали и подавали на персональный компьютер. После появления спайковой активности наблюдали за ней в исходном состоянии не менее 10 мин, чтобы убедиться в стабильности частоты генерации потенциалов действия. При отсутствии видимого тренда к нарушению постоянства этого показателя перфузию меняли на раствор того же состава с добавлением 20 нМ аргинин-вазопрессина на 10 мин, а затем возвращались к исходному раствору для

«отмывания» среза от исследуемого вещества. Продолжительность «отмывания» составляла 15 мин. С целью исключения возможной десенситизации на каждый срез производили однократную аппликацию аргинин-вазопрессина.

Для выяснения эффектов аргинин-вазопрессина сравнивали значение параметров спайковой активности в течение двух пятиминутных интервалов времени: в исходном состоянии (непосредственно перед аппликацией пептида), и в конце периода аппликации. Нейронами, реагирующими на воздействие аргинин-вазопрессина, считались лишь те, у которых частота генерации спайков изменялась под влиянием этого вещества не менее чем на 20% от исходной [10]. Далее анализировали исследуемые параметры в течение заключительного пятиминутного периода «отмывания» среза и делали вывод о степени восстановления исходной активности нейрона. Для сравнения значений исследуемых показателей в ходе экспериментальных воздействий с исходным состоянием использовали парный *t*-тест, для сравнения доли в выборке – *z*-тест. Статистические данные представлены как средние арифметические ± стандартные ошибки среднего. Изменения исследуемых параметров считались статистически значимыми при  $p < 0.05$ .

### Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов в супрахиазматическом ядре обнаружено 23 нейрона с регулярным типом спайковой активности. Регулярная активность характеризовалась высокой частотой генерации спайков ( $4,17 \pm 0,30 \text{ с}^{-1}$ ) в сочетании со стабильной короткой продолжительностью межспайкового интервала. Высокая степень регулярности генерации потенциалов действия нейронами данного типа выражалась, в частности, в низком значении энтропии распределения межспайковых интервалов, которая равнялась  $5,56 \pm 0,14$  бит. Значение обоюдной информации между сопряжёнными межспайковыми интервалами у клеток с регулярной активностью оказалось равным  $0,034 \pm 0,014$  бит, что указывает на низкий уровень паттернирования информации в нейронном коде данных клеток.

У 28 нейронов супрахиазматического ядра зарегистрирован нерегулярный тип активности. Последний характеризовался непостоянством межспайковых интервалов, наличием коротких периодов высокочастотной активности и редких непродолжительных (до 10 с) пауз. Нерегулярная активность отличалась низким, по сравнению с регулярной, значением частоты генерации потенциалов действия ( $2,21 \pm 0,29 \text{ с}^{-1}$ ) и высоким

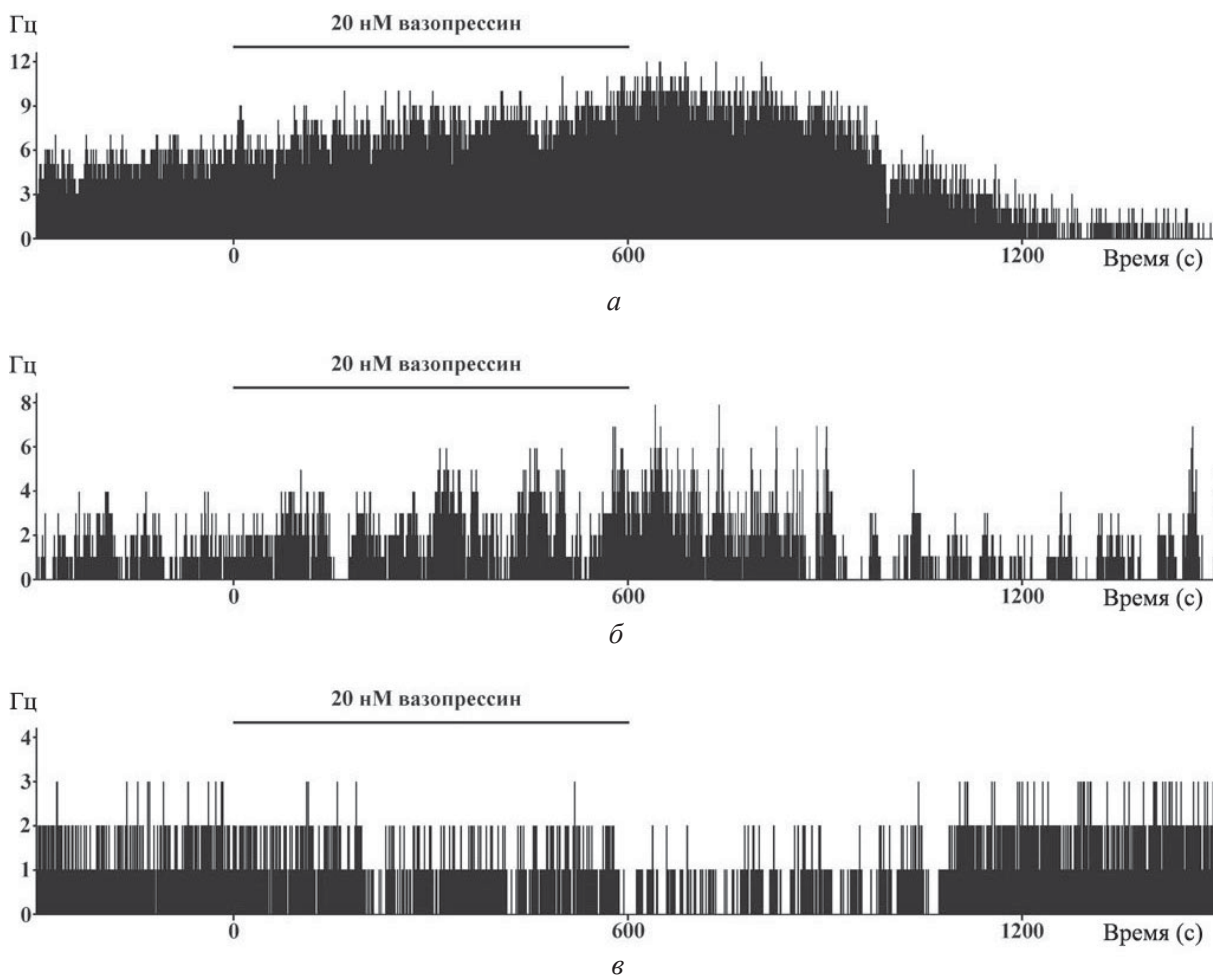


значением энтропии распределения межспайковых интервалов ( $7,03 \pm 0,08$  бит). Обоюдная информация между сопряжёнными межспайковыми интервалами у нейронов с нерегулярной активностью оказалась равной  $0,069 \pm 0,019$  бит, что указывает на высокую степень паттернирования информации в спайковом коде этих клеток.

Преобладающими по численности реакциями на аппликацию 20 нМ аргинин-вазопрессина в перфузионный раствор были ответы в виде повышения средней частоты генерации потенциалов действия. Такие реакции возникали у 18 (64,3%) нейронов с нерегулярной и у 5 (21,7%) нейронов с регулярной активностью (рисунок). При этом частота спайков у данных групп нейронов возросла соответственно на  $1,74 \pm 0,39 \text{ с}^{-1}$  ( $p < 0,001$ , парный  $t$ -тест) и на  $2,22 \pm 0,73 \text{ с}^{-1}$  ( $p = 0,038$ , парный  $t$ -тест). Важно заметить,

что процент реакций данного типа у нейронов с нерегулярной активностью оказался выше ( $p = 0,006$ ,  $z$ -тест). В то же время у 3 (10,7%) нейронов с нерегулярной активностью под действием аргинин-вазопрессина наблюдалось снижение частоты генерации спайков, тогда как у клеток с регулярной активностью подобных реакций не зарегистрировано. В целом процент нейронов с нерегулярной активностью, прореагировавших на воздействие аргинин-вазопрессина, был выше, чем у нейронов с регулярной активностью: соответственно 75 и 21,7% ( $p < 0,001$ ,  $z$ -тест).

Реакции в виде роста частоты спайковой активности у нейронов с нерегулярной активностью сопровождались снижением энтропии распределения межспайковых интервалов на  $0,34 \pm 0,12$  бит ( $p = 0,012$ , парный  $t$ -тест). У нейронов с регулярной активностью подобных измене-



Примеры реакций возбуждения у нейронов супрахиазматического ядра с исходной регулярной (а) и нерегулярной (б) активностью и реакции торможения у нейрона с исходной нерегулярной активностью (е) на аппликацию 20 нМ аргинин-вазопрессина. Представлены гистограммы с данными об изменениях уровня спайковой активности нейрона по ходу эксперимента. Период аппликации аргинин-вазопрессина показан горизонтальным отрезком над гистограммой. По оси абсцисс – время в секундах (момент начала аппликации соответствует 0), по оси ординат – частота генерации спайков ( $\text{с}^{-1}$ )





ний энтропии не наблюдалось и значение этого параметра уменьшилось лишь незначительно (на  $0,09 \pm 0,24$  бит;  $p = 0,714$ , парный  $t$ -тест). Таким образом, под действием аргинин-вазопрессина степень неоднородности межспайковых интервалов уменьшилась лишь у клеток с нерегулярной активностью. Рост уровня активности нейронов, наблюдавшийся при воздействии аргинин-вазопрессина, не приводил к изменениям обоюдной информации между сопряженными межспайковыми интервалами, несмотря на тенденцию к росту. У нейронов с регулярной активностью значение данного показателя под действием пептида повысилось лишь на ( $0,044 \pm 0,040$  бит;  $p = 0,279$ , парный  $t$ -тест), а у нейронов с нерегулярной активностью – на ( $0,070 \pm 0,040$  бит; ( $p = 0,157$ , парный  $t$ -тест). Эти данные свидетельствуют об отсутствии существенных изменений спайкового паттернинга у клеток обеих исследуемых групп.

У оставшихся 18 нейронов с регулярной активностью и 7 нейронов с нерегулярной активностью существенных изменений уровня спайковой активности после аппликации 20 нМ аргинин-вазопрессина не обнаружено.

В ходе экспериментов также определяли степень обратимости реакций спайковой активности на воздействие аргинин-вазопрессина путём сравнения значений исследуемых показателей в конце 15-минутного периода «отмывания» среза с исходной активностью. Статистически значимых различий между параметрами спайковой активности в исходном состоянии и после «отмывания» выявить не удалось, что указывает на полное или частичное восстановление исходной активности и обратимость реакций на воздействие пептида.

В целом результаты настоящего исследования *in vitro* показывают, что аргинин-вазопрессин при непосредственном воздействии способен модулировать уровень активности и оказывать влияние на спайковый код популяции нейронов циркадианного осциллятора супрахиазматического ядра. Учитывая обилие локальных проекций вазопрессинергических нейронов, полученные результаты раскрывают электрофизиологические особенности синхронизирующего влияния аргинин-вазопрессина, реализующегося в пределах супрахиазматического ядра. Полученные результаты позволяют охарактеризовать особенности стимулирующего влияния аргинин-вазопрессина на нейроны супрахиазматического ядра с регулярной и нерегулярной активностью. Существенно, что количество нейронов с нерегулярной активностью,

ответивших на воздействие пептида, оказалось более высоким; при этом реакции клеток данного типа сопровождались снижением энтропии распределения межспайковых интервалов. Это свидетельствует о существовании связи между типом активности нейронов биологического осциллятора и характером реакции на аргинин-вазопрессин.

Тип активности нейронов (регулярный или нерегулярный) в значительной степени определяется соотношением собственных клеточных механизмов пейсмекерной активности и синаптических механизмов её модуляции. Первые проявляются в регулярной активности нейрона, тогда как синаптические воздействия вносят в спайковый код элемент нерегулярности, вызывая рост энтропии распределения межспайковых интервалов. Преимущественное влияние аргинин-вазопрессина на нейроны с нерегулярной активностью указывает на то, что для полноты проявления эффектов этого пептида необходима интактность синаптических афферентных входов. В то же время полученные данные позволяют предполагать, что аргинин-вазопрессин слабо влияет на собственные пейсмекерные механизмы генерации спайков, что нашло выражение в существенно меньшем проценте нейронов с регулярной активностью, ответивших на воздействие.

### Заключение

1. Аргинин-вазопрессин вызывает преимущественно стимулирующее влияние на уровень спайковой активности значительной части нейронов супрахиазматического ядра *in vitro*.
2. Доля нейронов супрахиазматического ядра с нерегулярной активностью, реагирующих на стимулирующее воздействие аргинин-вазопрессина, существенно выше, чем доля нейронов с регулярной активностью.
3. Реакции нейронов с нерегулярной активностью характеризуются снижением энтропии распределения межспайковых интервалов, что свидетельствует о влиянии аргинин-вазопрессина не только на уровень активности данного типа клеток, но и на параметры спайкового кодирования информации.
4. Для полноты проявления эффектов аргинин-вазопрессина необходима интактность синаптических афферентных входов к нейронам циркадианного осциллятора.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-44-630632-р\_а) и Правительства Самарской области.*



## Список литературы

1. Moore R. Y., Speh J. C., Leak R. K. Suprachiasmatic nucleus organization // *Cell Tissue Res.* 2002. Vol. 309. P. 89–98.
2. Kalamatianos T., Kallo I., Coen C. W. Ageing and the diurnal expression of the mRNAs for vasopressin and for the V1a and V1b vasopressin receptors in the suprachiasmatic nucleus of male rats // *J. Neuroendocrinol.* 2004. Vol. 16. P. 493–501.
3. Morin L. P., Shivers K.-Y., Blanchard J. H., Muscat L. Complex organization of mouse and rat suprachiasmatic nucleus // *Neuroscience.* 2006. Vol. 137. P. 1285–1297.
4. Kubota M., Landgraf R., Wotjak C. T. Release of vasopressin within the rat suprachiasmatic nucleus: no effect of a V1/V2 antagonist // *Neuroreport.* 1996. Vol. 7. P. 1933–1936.
5. Castel M., Morris J., Belenky M. Non-synaptic and dendritic exocytosis from dense-cored vesicles in the suprachiasmatic nucleus // *Neuroreport.* 1996. Vol. 7. P. 543–547.
6. Maywood E. S., Chesham J. E., O'Brien J. A., Hastings M. H. A diversity of paracrine signals sustains molecular circadian cycling in suprachiasmatic nucleus circuits // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 2011. Vol. 108. P. 14306–14311.
7. Инюшкин А. Н., Петрова А. А., Ткачева М. А., Инюшкина Е. М. Влияние нейропептида Y на спайковую активность нейронов супрахиазматического ядра крыс *in vitro* // *Рос. физиол. журн. им. И. М. Сеченова.* 2015. № 101 (11). С. 1257–1269.
8. Bhumbra G. S., Inyushkin A. N., Dyball R.E.D. Assessment of spike activity in the supraoptic nucleus // *J. Neuroendocrinol.* 2004. Vol. 16. P. 390–397.
9. Bhumbra G. S., Inyushkin A. N., Saeb-Parsy K., Hon A., Dyball R.E.D. Rhythmic changes in spike coding in the rat suprachiasmatic nucleus // *J. Physiol.* 2005. Vol. 653. P. 291–307.
10. Brown T. M., Coogan A. N., Cutler D. J., Hughes A. T., Piggins H. D. Electrophysiological actions of orexins on rat suprachiasmatic neurons *in vitro* // *Neurosci. Lett.* 2008. Vol. 448. P. 273–278.

## Peculiarities of Modulation by Arginine-vasopressin the Regular and Non-Regular Spike Activity of the Suprachiasmatic Nucleus Neurons

M. A. Tkacheva, S. D. Karyan,  
E. M. Inyushkina, A. N. Inyushkin

Margarita A. Tkacheva, ORCID 0000-0002-8961-9090, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, tkachevara@mail.ru

Sona D. Karyan, ORCID 000-0002-8550-4130, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, sona.karyan@mail.ru

Elena M. Inyushkina, ORCID 0000-0002-3390-962X, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, inyushkina@mail.ru

Alexey N. Inyushkin, ORCID 0000-0002-3678-2636, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, ainyushkin@mail.ru

The suprachiasmatic nucleus generating biological circadian rhythms in mammals and humans, contains a high proportion of neurons, producing arginine-vasopressin. In *in vitro* experiments on hypothalamic slices of rats, the comparative analysis of the effect of 20 nM arginine-vasopressin on the spike activity parameters of neurons with regular ( $n=23$ ) and irregular ( $n=28$ ) activity in the suprachiasmatic nucleus was performed. The application of vasopressin induced an increase in the spike frequency in neurons of both groups, but the percentage of cells with irregular activity, responding to the peptide, turned out to be higher: during the administration of vasopressin, firing frequency increased in 64,3% neurons with irregular and 21,7% neurons with regular activity. The responses of neuronal activity were also characterised by a decrease in irregularity of spike generation as reflected in entropy of log distribution of interspike intervals. Vasopressin though did not induce changes in the mutual information between the joined interspike intervals, suggesting a lack of significant effect of the peptide on a degree of information patterning in spike code of cells investigated. The data obtained indicate the ability of arginine-vasopressin to modulate the activity of neurons in the suprachiasmatic nucleus. The primary effect of vasopressin on neurons with irregular activity suggests necessity of intact synaptic afferent inputs for manifestation of the effects. At the same time, respectively weak influence of vasopressin on the activity of cells with regular activity makes unlikely implementation of the peptide effects at the level of own pacemaker mechanisms of spike generation.

**Key words:** arginine-vasopressin, suprachiasmatic nucleus, circadian oscillator, spike activity, action potentials, information coding, biological rhythms.

## Образец для цитирования:

Ткачева М. А., Карян С. Д., Инюшкина Е. М., Инюшкин А. Н. Особенности модуляции регулярной и нерегулярной спайковой активности нейронов супрахиазматического ядра аргинин-вазопрессином // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2018. Т. 18, вып. 1. С. 86–90. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-86-90.

## Cite this article as:

Tkacheva M. A., Karyan S. D., Inyushkina E. M., Inyushkin A. N. Peculiarities of Modulation by Arginine-vasopressin the Regular and Non-Regular Spike Activity of the Suprachiasmatic Nucleus Neurons. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 86–90 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-86-90.



УДК 552.513.4.08

## ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО ГЛАУКОНИТОМ

**И. Г. Швиденко, С. Б. Вениг, Р. К. Чернова,  
Е. И. Селифонова, О. Г. Шаповал, Г. Н. Наумова,  
В. Г. Сержантов, А. А. Селифонов, В. П. Сплюхин**



Швиденко Инна Григорьевна, доктор медицинских наук, профессор кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, [microbe.sgm@mail.ru](mailto:microbe.sgm@mail.ru)

Вениг Сергей Борисович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения, технологии и управления качеством, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [sergey.venig@gmail.com](mailto:sergey.venig@gmail.com)

Чернова Римма Кузьминична, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [chernov-ia@yandex.ru](mailto:chernov-ia@yandex.ru)

Селифонова Екатерина Игоревна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [selif-ei@yandex.ru](mailto:selif-ei@yandex.ru)

Шаповал Ольга Георгиевна, кандидат медицинских наук, старший преподаватель кафедры микробиологии, вирусологии и иммунологии, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, [ogshapoval@gmail.com](mailto:ogshapoval@gmail.com)

Наумова Галина Николаевна, лаборант отдела наноаналитики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [naumova.galinka.93@mail.ru](mailto:naumova.galinka.93@mail.ru)

Сержантов Виктор Геннадиевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры материаловедения, технологии и управления качеством, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [serzhantov55@mail.ru](mailto:serzhantov55@mail.ru)

Селифонов Алексей Андреевич, аспирант физического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [peshka029@mail.com](mailto:peshka029@mail.com)

Сплюхин Владимир Петрович, ассистент базовой кафедры сорбционных материалов на факультете нано- и биомедицинских технологий, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, [vov1705@yandex.ru](mailto:vov1705@yandex.ru)

Исследованы сорбционные свойства природного минерала глауконита по отношению к метиленовому синему, получен композит и определена его антибактериальная активность в отношении

штамма *Staphylococcus aureus* FDA 209P. Обогащенная фракция глауконита получена методом магнитной сепарации. С помощью сканирующей электронной микроскопии изучена морфология его поверхности, а методом энергодисперсионного микроанализа и рентгенофлуориметрии – элементный состав. Методом Брунера–Эммета–Теллера установлена текстура глауконита. Композит получен методом статической сорбции с иммобилизованным метиленовым синим. Антистафилококковая активность композита оценена по влиянию его субингибирующих по сорбированной метиленовой сини концентраций на динамику развития популяций стандартного штамма в фазу адаптации и лог-фазу роста.

Установлено, что глауконит имеет чешуйчатую наноразмерную структуру с доминированием мезопор, в макро- и микроэлементном составе по массовой доле преобладают кислород (48,27%), кремний (20,98%), углерод (14,21%) и хром ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  %). Его сорбционная емкость составляет  $9,19 \cdot 10^{-7}$  моль/г. Опытные концентрации композита ингибируют развитие популяций стафилококка в лог-фазу роста.

**Ключевые слова:** глауконит, сорбция, композит, метиленовый синий, бактерицидные свойства, *Staphylococcus aureus*.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97

### Введение

Глауконит – широко распространённый в природе минерал слоистой структуры, водный алюмосиликат железа, кремнезема и оксида калия непостоянного состава. Белоозерское месторождение глауконитовых песков находится в Саратовской области (в 1,5 км восточнее с. Белое Озеро Лысогорского района). Запасы по категориям А+В+С1 составляют 5,5 млн тонн, при содержании глауконита более 30% [1]. Особенности состава и строения глауконита Белоозерского месторождения исследованы мало. Интерес к изучению глауконита постоянно возрастает как в России, так и за рубежом. Глауконит характеризуется высокими ионообменными, буферными и сорбционными свойствами, имеет богатый микроэлементный состав и достаточно низкую стоимость. Благодаря этим полезным свойствам глауконит применяется в различных сферах деятельности: экологии (очистка воздуха, почвы, воды [2–4]), сельском хозяйстве (кормовая добавка, минеральное удобрение [5–7]), энергетике (очистка нефтепродуктов, масел) [8], строительстве (строительные материалы, краска) [9], медицине (энтеросорбент, БАД), косметологии [10] и др.

Эффективное действие природных алюмосиликатов в качестве энтеросорбентов, проявляющееся в первую очередь при введении

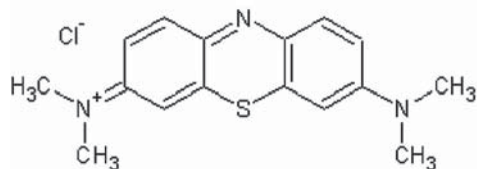


их в желудочно-кишечный тракт, обусловлено в основном их буферными, ионообменными и сорбционными свойствами [11]. Обладая большой активной поверхностью, глауконитовые адсорбенты селективно сорбируют воду, фенолы, углеводороды, экзо- и эндотоксины, тяжёлые металлы, радионуклиды, продукты метаболизма, некоторые микроорганизмы. Наряду с этим глауконит способен поставлять ряд макро- и микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности организма, регулировать состав и концентрацию электролитов пищеварительного тракта, а через них – минеральный обмен и кислотно-щелочное равновесие в организме [12, 13].

Лечебные вещества и мази на основе глауконита эффективно применяются как наружное средство для лечения различного рода кожных заболеваний, а также остеохондроза, подагры и других заболеваний суставов. Кремы с глауконитом хорошо показали себя в косметологии при лечении воспалительных и аллергических заболеваний кожи, угревой сыпи, жирной себореи, псориазе, дерматите [10].

Изученные в настоящее время антибактериальные препараты на основе глин включают в основном наночастицы металлов или антибактериальные препараты [14]. Так, монтмориллонит и донные отложения способны сорбировать сульфонамиды, антибиотики [15, 16].

Метиленовый синий (метилен, метиленовая синь, метиленовый голубой) имеет структурную формулу



Препарат производится в виде кристаллического темно-зеленого порошка. Это основной триазиновый краситель, широко применяемый в промышленности. Окрашивает хлопок, шелк и бумагу в яркий голубой цвет, хотя окрашивание выцветает на свету. Применяется для окрашивания бумаги, изготовления цветных карандашей и полиграфических красок, получения фаналевых лаков. Является металлохромным индикатором, в аналитической химии применяется для определения Mg, Ca, Cd, Co (II), Ni, Zn при pH 10; окислительно-восстановительный индикатор (восстановленная форма – бесцветна, окисленная приобретает синюю окраску); реагент для обнаружения некоторых анионов, например перхлорат-иона.

Метиленовый синий обладает выраженным бактерицидным действием. Раствор метиленового синего – исключительно эффективное анти-

септическое средство, которое давно доказало свою эффективность. Применяется в ветеринарии и аквариумистике как антисептик во время инкубирования икры. Наружный и внутренний антисептик. Антidot при отравлении цианидами, угарным газом и сероводородом [17].

Механизм действия препарата основан на его способности образовывать малорастворимые комплексные соединения с мукополисахаридами и белками бактериальной клетки, что приводит к гибели микроорганизмов. При местном применении препарат не абсорбируется в системный кровоток.

Адсорбцию как метод иммобилизации веществ органической природы на углеродных материалах применяют довольно часто. Так проводилось изучение метиленового голубого порошкообразными древесными углями и углеродными волокнами [18], активированными углями [19, 20].

Однако иммобилизация антибактериальных веществ на белоозерском глауконите в литературе практически не встречается, хотя имеется несомненный интерес к подобного рода природным сорбентам с иммобилизованными антибактериальными веществами.

Целью настоящей работы явилось исследование сорбционных свойств глауконита по отношению к метиленовому синему, получение композита глауконита с метиленовым синим и исследование его бактерицидных свойств.

### Материал и методы

Использовали обогащённую фракцию глауконита, полученную из глауконитового песка Белоозерского месторождения методом магнитной сепарации и содержащую 85% глауконита. Морфологические характеристики глауконита изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) MIRA 2 LMU (Tescan, Чехия). Элементный состав обогащённого глауконита установлен с помощью системы энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (СЭМ), а также на рентгенофлуориметре Innov X-5000 с кремниевым дрейф-детектором. Текстуальные характеристики алюмосиликата были изучены методом Брюнера–Эммета–Теллера (БЭТ) путем оценки удельной поверхности сорбента, основанной на измерении равновесной адсорбции азота при 77 К на приборе Quantachrome nova 2200.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на двухлучевом сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-2550(РС) (Япония).

Для получения композитов навески глауконита 0,5 г вносили в конические колбы, прибавляли 25 мл исходного водного раствора метиленового синего (х.ч.) ( $C_0(MC)=2 \cdot 10^{-5}$  моль/л) и перемешивали.



вали в течение 90 мин на магнитной мешалке. Фильтрованием отделяли твердую фазу, высушивали при комнатной температуре. Остаточную концентрацию красителя в фильтрате определяли спектрофотометрически ( $\lambda = 665$  нм) по предварительно построенному градуировочному графику (рис. 1).

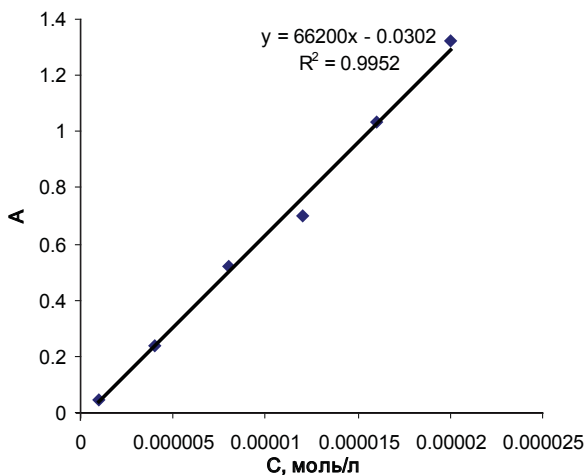


Рис. 1. Градуировочный график для определения остаточной концентрации метиленового синего

Антибактериальную активность глауконита с иммобилизованным метиленовым синим исследовали на штамме *Staphylococcus aureus* FDA 209P. Предварительно методом двукратных серийных разведений в мясо-пептонном бульоне определяли минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) водного раствора метиленовой сини, используемого для сорбции. Антимикробную активность композита оценивали путем культивирования опытных штаммов в колбах с мясо-пептонным бульоном (МПБ), содержащим навески композита, позволяющие создать субингибирующие концентрации метиленового синего при микробной нагрузке  $10^3$  КОЕ/мл. Для

изучения динамики развития популяций осуществляли мерный высев (сразу после посева, на 3-м и 7-м часу культивирования) на мясо-пептонный агар с последующим расчетом количества КОЕ/мл питательной среды. В качестве контроля использовали навески глауконита без метиленовой сини и мясо-пептонный бульон без композита и глауконита. Эксперимент повторяли трижды. Статистическую обработку результатов проводили, определяя средние арифметические ( $M$ ) количества КОЕ/мл питательной среды и стандартное отклонение ( $m$ ) с оценкой достоверности различий между найденными значениями  $M \pm m$ : на каждый период посева сравнивали значения в контроле (МПБ без веществ) и каждом условии культивирования (с композитом массой 0,25 и 0,125 г, глауконитом массой 0,25 и 0,125 г), а также сравнивали значения  $M$  для условий культивирования в разных навесках глауконита и композита.

### Результаты и их обсуждение

Используемый в данной работе глауконит Белоозерского месторождения Саратовской области имеет слоистую чешуйчатую структуру, чем и объясняются хорошие сорбирующие свойства этого минерала. Проводилась идентификация минерала по его кристаллоструктурным характеристикам. Полученный фазовый состав, характерный для глауконита Белоозерского месторождения, содержал: аннит ( $KFe_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$ ), биотит ( $K(Mg,Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH,F)_2$ ), эпистильбит ( $Ca_3(Si_{18}Al_{16})O_{48} \cdot 16H_2O$ ), геденбергит ( $CaFeSi_2O_6$ ), алюмокалиевый оксид ( $Al_2K_2O_4$ ), санидин ( $K(Si_3Al)O_8$ ), геденбергид ( $CaFeSi_2O_6$ ), железнопериклаз ( $(Mg,Fe)O$ ), кварц ( $SiO_2$ ).

Морфология поверхности природного сорбента была изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Толщина чешуек варьировала от 10 до 90 нм, расстояние между ними составляло 10–200 нм (рис. 2).

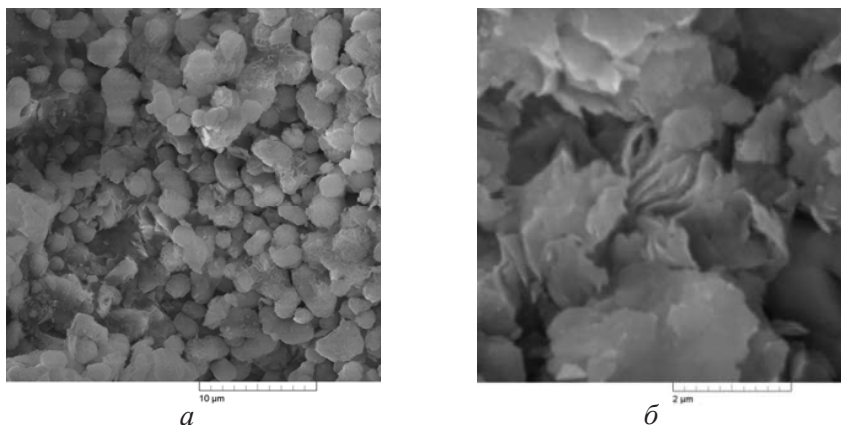


Рис. 2. Электронные микрофотографии обогащённого глауконита: а – увеличение 10 000, б – 50 000 раз



Элементный состав исследуемого глауконита, установленный с помощью системы

энергодисперсионного микроанализа, а также рентгенофлуориметра, приведён в табл. 1.

Таблица 1

Средний макроэлементный (сканирующий электронный микроскоп) и микроэлементный (рентгенофлуоресцентный анализ) 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	Zr	Sr
m, %	1,3·10 <sup>-2</sup>	5,6·10 <sup>-3</sup>	3,4·10 <sup>-3</sup>	4,3·10 <sup>-3</sup>	2,1·10 <sup>-3</sup>	4,6·10 <sup>-3</sup>	1,4·10 <sup>-3</sup>	2,3·10 <sup>-3</sup>	9,8·10 <sup>-3</sup>

Как следует из табл. 1, исследуемый глауконит характеризуется большим набором макро- и микроэлементов.

Вопрос о количестве связанной структурной воды в минералах является одним из важнейших в кристаллохимии. По результатам термографического анализа исследуемого глауконита было установлено наличие на термограмме нескольких небольших эндотермических эффектов: в интервале температур 70–140 °С, в интервале 360–540 °С и при 573 °С. Первый эндоэффект (70–140 °С) обусловлен удалением адсорбционной влаги. Второй, менее интенсивный, эндотермический эффект в среднетемпературной области (360–540 °С) может быть отнесён к выделению конституционной воды (межслоевой). Третий эндоэффект, согласно литературным данным, соответствует α-β переходу кварца при 573 °С. Содержание воды в обогащенном глауконите составляет 2%, а убыль массы к 900 °С – 6%.

Исследуемый образец имеет преобладающую мезопористую структуру и небольшое число микро- и макропор. Методом БЭТ получены следующие текстурные характеристики обогащённого глауконита: удельная поверхность составила 35.04 м<sup>2</sup>/г, суммарный объём пор (P/P<sub>0</sub>=0.98) – 0.048 см<sup>3</sup>/г.

Методом статической сорбции получен композит глауконита с иммобилизованным метиленовым синим. Оценены параметры сорбционной способности обогащенного глауконита по отношению к метиленовому синему (табл. 2).

Таблица 2

Результаты расчета основных сорбционных параметров метиленового синего на глауконите

C <sub>исх</sub> , моль/л	C <sub>ост</sub> , моль/л	C <sub>погл</sub> , моль/л	CE, моль/г	R, %
2,00·10 <sup>-5</sup>	1,62·10 <sup>-6</sup>	1,84·10 <sup>-5</sup>	9,19·10 <sup>-7</sup>	92

Остаточную концентрацию красителя в растворе после сорбции определяли спектрофотометрически по предварительно построенному градуировочному графику (см. рис. 1) в координатах «оптическая плотность – концентрация» (рис. 3).

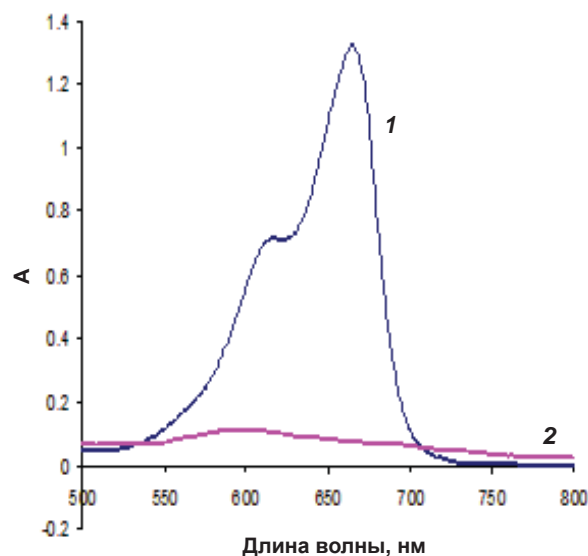


Рис. 3. Спектр поглощения раствора метиленового синего до (1) и после (2) сорбции обогащённым глауконитом

Используя величины исходной (C<sub>исх</sub>) и остаточной (C<sub>ост</sub>) концентрации красителя с учётом массы сорбента и объема сорбата, рассчитывали сорбционную ёмкость глауконита:

$$CE = \frac{(C_{исх} - C_{ост}) \cdot V}{m}$$

где C<sub>исх</sub> – концентрация красителя до сорбции, моль/л; C<sub>ост</sub> – концентрация красителя после сорбции, моль/л; V – объём раствора, из которого проводили сорбцию (25 мл); m – масса сорбента (0,5 г).

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле

$$R = \frac{(C_{исх} - C_{ост})}{C_{исх}} \cdot 100\%$$

Антимикробная активность композита в отношении стандартного штамма *Staphylococcus aureus* FDA 209P приведена в табл. 3.

В результате установлено, что МИК водного раствора метиленовой сини (бактерицидная и бактериостатическая) составляет в отношении штамма *S. aureus* 209P 7,2 мкг/мл. Значения M ± m



Таблица 3

**Изменение количества КОЕ/мл ( $M \pm m$ ) штамма *S.aureus* FDA 209P  
в зависимости от времени и условий культивирования**

Условия культивирования	Время культивирования		
	0 ч	3 ч	7 ч
МПБ без глауконита и композита	650±148	1307±321	125200±20735
МПБ с композитом (глауконит с сорбированным метиленовым синим) массой 0,25г	333±64	1673±434	50950±9301
МПБ с композитом (глауконит с сорбированным метиленовым синим) массой 0,125г	447±45	1393±95	49070±10504
МПБ с глауконитом массой 0,25г	387±67	1257±397	67700±9471
МПБ с глауконитом массой 0,125г	677±306	3050±763	78830±14343

существенно различны в МПБ без глауконита и композита и опытных концентрациях композита на 7-м часу культивирования. Однако достоверности различий между найденными значениями  $M \pm m$  при культивировании в опытных навесках глауконита и композита не выявлено. В присутствии только одного глауконита меньшее количество КОЕ/мл по сравнению с контролем оказалось статистически незначимым и обусловлено, очевидно, адсорбцией на нем размножающихся клеток.

Обсуждая возможный механизм сорбции метиленового синего, следует рассмотреть строение поверхности глауконита. Главной составной частью глауконита является кремнезём. Кремнезёмы содержат на своей поверхности свободные силанольные группы, которые частично ионизированы, в результате чего поверхность сорбента, насыщенная водой, несёт некоторый отрицательный заряд. На поверхности кремнезёмов находятся также силоксановые группы, обладающие протоноакцепторными свойствами, геминальные и вициальные силанольные группы, действующие как доноры протонов.

МС адсорбируется на поверхности глауконита в мономерной форме [21], и при адсорбции происходит полное восстановление протонированной молекулы красителя [22]. Восстановленная форма метиленового голубого МС, адсорбируемая на поверхности, бесцветна [23]. Можно полагать, что взаимодействие между функциональными группами МС и глауконитом протекает по донорно-акцепторному механизму [24].

Установлено, что адсорбция МС на поверхности глауконита описывается уравнением Лэнгмюра в пределах определенного интервала концентраций [25]. Согласно [21] можно пред-

положить, что в процессе сорбции метиленового синего принимают участие активные центры поверхности глауконита как кислотного, так и основного характера.

#### Заключение

1. Рассчитана сорбционная емкость обогащенного глауконита по отношению к метиленовому синему. Показано, что сорбируется восстановленная форма МС. Высказаны соображения о механизме сорбции.

2. Методами БЭТ, сканирующей электронной микроскопии и рентгенофлуориметрии, изучена морфология поверхности глауконита и его элементный состав.

3. Получен композит глауконита с иммобилизованным метиленовым синим и изучены его антимикробные свойства. Показано, что МИК водного раствора метиленовой сини (бактерицидная и бактериостатическая) составляет в отношении штамма *S.aureus* FDA 209P 7,2 мкг/мл. Установлено, что обе опытные концентрации композита задерживают динамику развития популяции опытного штамма в логарифмическую фазу роста. Однако в этом влиянии очевидна роль глауконита, которая требует дальнейшего изучения.

#### Благодарности

*Выражаем искреннюю признательность кандидату физико-математических наук Захаревичу Андрею Михайловичу, заведующему лабораторией диагностики наноматериалов и структур ОНИ НС и БС Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского за помощь в изучении морфологии поверхности образцов на сканирующем электронном микроскопе и консультационную поддержку.*



## Список литературы

1. Левченко М. Л. Состояние сырьевой базы и возможности использования глауконитов в России // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2008. Вып. 2. С. 23.
2. Никитина Н. В., Комов Д. Н., Казаринов И. А., Никитина Н. В. Разработка комплексных гранулированных наноструктурных сорбентов различного назначения на основе природного бентонита // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 2. С. 191–199.
3. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 3. С. 380–429.
4. Наумова Г. Н., Селифонова Е. И., Чернова Р. К., Вениг С. Б., Сержантов В. Г., Захаревич А. М. О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 1. С. 141–147.
5. 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. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 388–392.
6. Постнова Ю. А., Жилетежева Ф. С. Микровит-10 для некорневой подкормки огурца // Картофель и овощи. 2008. № 8. С. 22–25.
7. Карнаухов Ю. А., Белоусов А. М. Влияние включения глауконита в рацион молодняка свиней на перевариваемость питательных веществ // Изв. Оренбург. гос. аграр. ун-та. 2012. Т. 33, № 1. С. 130–132.
8. Корнев А. Ю., Тупотилов Н. Н., Остриков В. В., Алибаев Б. Т. Опыт использования глауконитового концентрата из месторождений Тамбовской области для очистки нефтепродуктов // Наука в центральной России. 2014. Т. 2, № 8. С. 48–53.
9. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Павлюкевич Ю. Г., Баранцева С. Е. Стекловидные и стеклокристаллические материалы на основе глауконитсодержащего сырья // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 22–25.
10. Гапарова А. Ш., Чолтонбаев К. С. Глаукониты Кызыл-токойского месторождения в Кыргызстане как лекарственное сырье для медицины (обзор) // Вестн. Кыргыз. гос. мед. академии им. И. К. Ухунбаева. 2013. Вып. 3. С. 28–33.
11. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М. : Гос. науч.-техн. изд-во лит. по геологии и охране недр, 1956. 451 с.
12. Басыров А. Р., Гадиев Р. Р. Эффективность использования глауконита в рационах мясных гусей // Вестн. Башкир. гос. аграр. ун-та. 2012. № 1. С. 62.
13. Овчинников А. А., Долгунов А. А. Мясная продуктивность цыплят-бройлеров при использовании в рационе различных сорбентов // Учен. зап. Казан. ГАВМ им. Н. Э. Баумана. 2011. № 208. С. 60.
14. Bagchi B., Kar S., Dey S. K., Bhandary S., Roy D., Mukhopadhyay T. K., Das S., Nandy P. In situ synthesis and antibacterial activity of copper nanoparticles loaded natural montmorillonite clay based on contact inhibition and ion release // Colloids and Surfaces B : Biointerfaces. 2013. Vol. 108. P. 358–365.
15. Avisar D., Primor O., Gozlan I., Mamane H. Sorption of Sulfonamides and Tetracyclines to Montmorillonite Clay // Water, Air, & Soil Pollution. 2010. Vol. 209, iss. 1–4. P. 439–450.
16. Wang J., Hu J., Zhang S. Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater // J. of Colloid and Interface Sci. 2010. Vol. 349, iss. 2. P. 578–582.
17. Беликов В. Г. Учебное пособие по фармацевтической химии. М. : Медицина, 1979. 328 с.
18. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А., Рода И. Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.
19. Кинле Х., Бадеп Э. Активные угли и их промышленное применение : пер. с нем. Т. Б. Сергеевой. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. 216 с.
20. Когановский А. М., Левченко Т. М., Кириченко В. А. Адсорбция растворенных веществ. Киев : Наук. думка, 1977. 223 с.
21. Kim S. M., Jeong G. H., Lee K. Y., Kwon K., Han S. W. Fabrication of nanoporous superstructures through hierarchical self-assembly of nanoparticles // J. of Materials Chem. 2008. Vol. 18, № 19. P. 2208–2212.
22. Hosseini Mir Gh., Abdolmaleki M. Synthesis and characterization of porous nanostructured Ni/PdNi electrode towards electrooxidation of borohydride // Intern. J. of Hydrogen Energy. 2013. Vol. 38, iss. 13. P. 5449–5456.
23. Sagara T., Iizuka J., Niki K. Nickel-palladium nanoparticle catalyzed. Hydrogen generation from hydrous hydrazine for chemical hydrogen storage // Langmuir. 1992. Vol. 8, № 3. P. 1018–1025.
24. Simitzis J., Sfyraakis J. Activated carbon from lingo-cellulosic biomass-phenolic Resin // J. of Appl. Polymer Sci. 1994. Vol. 54, № 13. P. 2091–2099.
25. Левченков С. И. Физическая и коллоидная химия : конспект лекций для студентов биологического факультета Южного Федерального университета. URL: [http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Colloids\\_3.htm](http://www.physchem.chimfak.rsu.ru/Source/PCC/Colloids_3.htm) (дата обращения: 10.12.2017).

### Studying of Sorption Methylene Blue Onto Glauconite

I. G. Shvidenko, S. B. Venig, R. K. Chernova,  
E. I. Selifonova, O. G. Shapoval, G. N. Naumova,  
V. G. Serzhantov, A. A. Selifonov, V. P. Splyukhin

Inna G. Shvidenko, ORCID 0000-0003-2123-3690, Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 155 E, Moscovskaya Str., Saratov, 410012, Russia, [microbe.sgm@mail.ru](mailto:microbe.sgm@mail.ru)





Sergey B. Venig, ORCID 0000-0002-4759-5828, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, sergey.venig@gmail.com

Rimma K. Chernova, ORCID 0000-0002-1693-2836, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, chernov-ia@yandex.ru

Ekaterina I. Selifonova, ORCID 0000-0003-2497-5489, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, selif-ei@yandex.ru

Olga G. Shapoval, ORCID 0000-0002-8290-7524, Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 155 E, Moscovskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ogshapoval@gmail.com.

Galina N. Naumova, ORCID 0000-0003-3405-1255, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, naumova.galinka.93@mail.ru

Victor G. Serzhantov, ORCID 0000-0003-0047-9341, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, serzhantov55@mail.ru

Alexey A. Selifonov, ORCID 0000-0002-6270-9395, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, peshka029@mail.com.

Vladimir P. Splyukhin, ORCID 0000-0001-7526-9408, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, vov1705@yandex.ru

Sorptive properties of a natural mineral glauconite towards methylene blue were studied and a composite of both substances was obtained. Antibacterial activity of the composite has been assessed against *Staphylococcus aureus* FDA 209P. An enriched fraction of natural glauconite was obtained by method of magnetic separation. Surface morphology of the glauconite was examined with scanning electron microscopy. The elemental composition was investigated using energy-dispersive microanalysis and roentgen fluorimetry, the texture – using Brunauer–Emmett–Teller analysis. Method of statistic sorption with the immobilized methylene blue was used for the composite obtainment. Broth subinhibitory concentrations of methylene blue of the composite were tested for their influence on development of *S. aureus* FDA 209P populations in adaptive and log-phases of growth. It was found that the glauconite possess a flaky nanostructure with mesopores, mass fractions of oxygen (48,27%), silicon (20,98%), carbon (14,21%) and chrome ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  %) predominate in its macro- and microelemental composition, the sorptive capacity is equal to  $9,19 \cdot 10^{-7}$  mol/g. The tested composite concentrations showed an inhibitory effect on development of *S. aureus* FDA 209P in a log-phase.

**Key words:** glauconite, sorption, composite, methylene blue, bactericidal properties, *Staphylococcus aureus*.

---

#### Образец для цитирования:

Швиденко И. Г., Вениг С. Б., Чернова Р. К., Селифонова Е. И., Шаповал О. Г., Наумова Г. Н., Сержантов В. Г., Селифонов А. А., Сплюхин В. П. Изучение сорбции метиленового синего глауконитом // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 91–97. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97.

#### Cite this article as:

Shvidenko I. G., Venig S. B., Chernova R. K., Selifonova E. I., Shapoval O. G., Naumova G. N., Serzhantov V. G., Selifonov A. A., Splyukhin V. P. Studying of Sorption Methylene Blue Onto Glauconite. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 91–97 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97.

---



УДК 574.3(575.826)

## СПОСОБНОСТЬ *DROSOPHILA MELANOGASTER* ИЗ ПРИРОДНЫХ ПОПУЛЯЦИЙ АДАПТИРОВАТЬСЯ К АНТРОПОГЕННЫМ ГЕНОТОКСИКАНТАМ

Е. С. Селезнева, З. П. Белоусова

Селезнева Екатерина Сергеевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры зоологии, генетики и общей экологии, Самарский национальный исследовательский университет имени С. П. Королева, catana7@yandex.ru

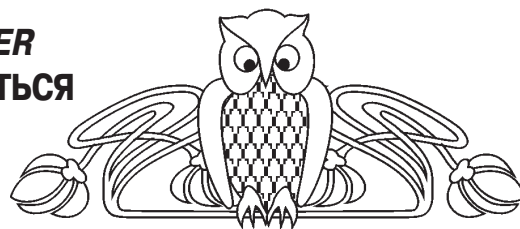
Белоусова Зоя Петровна, кандидат химических наук, доцент кафедры органической, биоорганической и медицинской химии, Самарский национальный исследовательский университет имени С. П. Королева, zbelousova@mail.ru

Представлены результаты многолетних исследований способности инбредной популяции *Drosophila melanogaster*, живущей в овощехранилище, адаптироваться к генотоксическому действию полулетальной дозы бензотриазола. В период с 1980 по 2010 г. из популяции каждые десять лет изымалась часть имаго, которых впоследствии разводили на стандартном корме, используемом для лабораторных линий дрозофилы. Раздельно самок и самцов имаго подвергали разовому воздействию бензотриазолом в полулетальной дозе. Выживших имаго оставляли на размножение, так было исследовано пять поколений в каждой созданной микропопуляции. В каждом поколении у имаго анализировали выживаемость, плодовитость и число индуцированных ДЛМ. Обнаружено, что с 1980 по 2010 г. популяция частично утратила способность восстанавливать выживаемость и плодовитость. Наиболее чувствительными по этим критериям оказались самцы. Во все анализируемые годы бензотриазол индуцировал доминантные летальные мутации. Самки имаго оказались более чувствительными к мутагенному действию бензотриазола, чем самцы. Максимальное число доминантных летелей всегда наблюдалось в первом поколении микропопуляции, каждого из исследованного года, к пятому поколению число индуцированных мутаций достоверно снижалось, но всегда было выше уровня спонтанно возникающих доминантных летелей у имаго исходной популяции, не подвергшейся воздействию бензотриазола.

**Ключевые слова:** *Drosophila melanogaster*, бензотриазол, генотоксичность, популяции, выживаемость, плодовитость, адаптация, доминантные летели.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-98-102

В Самарской губернии природные популяции *Drosophila melanogaster* способны выживать только в закрытых овощехранилищах, где температурные условия и наличие пищи позволяют им пережить холодную зиму, характерную для резко континентального климата. Такие популяции представляют собой замкнутые инбредные системы, возникшие из нескольких особей, случайно завезенных из южных регионов с фруктами и подвергшихся воздействию различных пестицидов,



используемых для хранения урожая и его защиты от плесневых грибов и насекомых.

Исследование таких популяций позволит исследовать устойчивость генофонда инбредных популяций дрозофилы к действию антропогенного фактора, сила воздействия которого запрограммировано высока и постоянна.

Целью данного исследования является анализ способности диких микропопуляций *Drosophila melanogaster* адаптироваться к разовому воздействию бензотриазола, используемого в дозе LD<sub>50</sub> для имаго дрозофилы.

### Материал и методы

Объектом исследования явилась популяция дрозофилы, обитающая в овощехранилище города Сызрани. Имаго для экспериментов изымали из популяции каждые десять лет, начиная с 1980 г. Для этого их отлавливали с помощью ловушек, представляющих собой пробирки с кормом, на поверхность которого наносили дрожжи. Количество отловленных имаго в разные годы колебалось от 300 до 500 особей.

На время проведения эксперимента полученные микропопуляции содержали в лаборатории на стандартной среде, включающей дрожжи, сахар, изюм, манную крупу и агар-агар. В качестве генотоксиканта использовали водный раствор бензотриазола в дозе LD<sub>50</sub>, который составил для имаго исходной линии: для самок – 8,9 мг/мл; для самцов – 7,2 мг/мл. Бензотриазолом воздействовали на девственных самок и самцов в возрасте 3-4 дней.

Изучение способности имаго дрозофилы адаптироваться к генотоксичности бензотриазола проводили по определенной схеме. Для этого самок и самцов раздельно по 1000 экземпляров содержали в популяционных ящиках объемом 500 мл, куда помещали чашки Петри диаметром 4 см, на желатиновую подложку которых вносили бензотриазол в дозе LD<sub>50</sub>. Через сутки подсчитывали число выживших имаго, которых затем скрещивали с интактными особями противоположного пола того же возраста.

Подсчитывали как общее количество яиц, сравнивая их с числом яиц отложенных имаго



F<sub>0</sub> поколения, так и число индуцированных доминантных летальных мутаций (ДЛМ). F<sub>0</sub> поколением мы называли микропопуляцию, которая свободно размножалась в популяционном ящике от отобранных из хранилища имаго и из которого впоследствии отбирали девственных самок F<sub>0</sub>.

Количество индуцированных ДЛМ оценивали по методу Белоконь [1]. Для этого в течение 12 ч через каждые два часа в популяционные ящики помещали чашки Петри со стандартным кормом, куда откладывались яйца, для подсчёта числа индуцированных яиц с эмбриональной летальностью.

Из отложенных яиц получали следующее поколение, которое содержали на стандартном корме и затем подвергали суточному воздействию бензотриазолом в дозе LD<sub>50</sub>. В каждом поколении после разового воздействия бензотриазолом анализировали выживаемость имаго, плодовитость и число индуцированных ДЛМ.

Воздействие бензотриазолом производили в течение шести поколений: от F<sub>0</sub> до F<sub>5</sub>.

Достоверность различий между устойчивостью к генотоксичности бензотриазола самок и самцов разных поколений, микропопуляций разных десятилетий оценивали с помощью двухфакторного дисперсионного анализа [2].

### Результаты и их обсуждение

Исследованная популяция дрозофилы существовала в исследуемом овощехранилище сорок лет. Периодически в данную популяцию попадали яйца и куколки дрозофилы, завозимые с фруктами из южных регионов России. Большинство из них так или иначе обрабатывались пестицидами.

Мы предположили, что эти обработки выступают селекционным фактором, отбирающим особей с высокоактивными системами адаптации к антропогенным генотоксикантам. В связи с тем что поступающие в овощехранилище фрукты для их сохранности в разные годы подвергали воздействию различных пестицидов, мы предположили, что селекции будут подвергаться гены, неспецифические к действию определённого типа ксенобиотика.

Для того чтобы проверить возможность селекции такого рода, через каждые десять лет мы изымали из данной популяции имаго и разводили их в лаборатории на стандартном корме, а затем подвергали в течение пяти поколений разовому воздействию бензотриазолом в дозе LD<sub>50</sub>. После чего сравнивали выживаемость, плодовитость и число доминантных летелей, возникших в каждом поколении.

Все рассмотренные микропопуляции характеризовались схожей динамикой развития приспособлений к разовому воздействию бензотриазолом в полулетальной дозе. Анализ показал, что выживаемость имаго после разового воздействия в ряду поколений каждой микропопуляции возрастала к пятому поколению как у самок, так и самцов ( $p < 0,0001$ ) (рис. 1).

Однако механизмы адаптации у особей разных полов отличаются, так как выживаемость самцов всегда меньше, чем у самок, что особенно ярко видно в линиях 2010 г. Кроме того, в исходной популяции, из которой изымались особи F<sub>0</sub>, произошла существенная потеря адаптивных возможностей, что выражалось в снижении в течение пяти поколений (каждого анализируемого

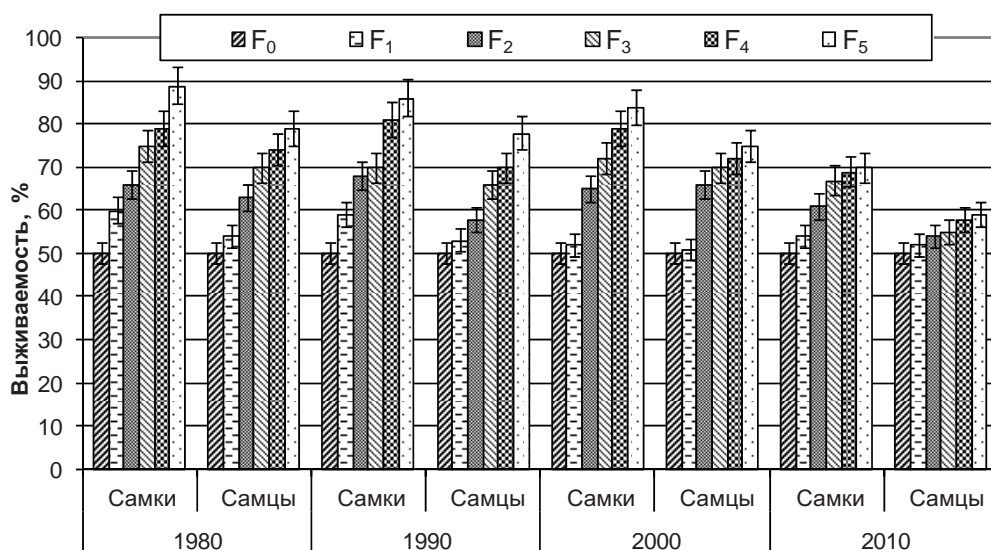


Рис. 1. Выживаемость имаго дрозофилы исследованных линий под действием полулетальной дозы бензотриазола



года) способности приспосабливаться к токсическому действию бензотриазола. Если в 1980 г. выживаемость самок в пятом поколении после воздействия бензотриазолом достигла 89%, а самцов 79%, то в 2010 г. выживаемость самок в пятом поколении составляла лишь 70%, а у самцов – 59%. Возможно, это связано с повышением инбредности исходной популяции, а также с тем, что она перестала пополняться генами из диких популяций, так как в последние десять лет в овощехранилище поступали овощи только из Самарской области, где *Drosophila melanogaster* в диком виде не проживает.

Под действием бензотриазола в течение этих лет снижалась и способность популяции к воспроизводству, что также является косвенным доказательством инбредности, так как подобные популяции только частично восстанавливают свою плодовитость под влиянием экспериментального воздействия за счёт снижения гетеро-

генности. Для того чтобы получить возможность сравнивать результаты, мы приняли плодовитость первого поколения за 100%. Результаты суммированы на рис. 2.

После первого воздействия полулетальной дозой бензотриазола на все исследованные микропопуляции плодовитость упала до 35% у самок и до 30% у самцов по сравнению с плодовитостью  $F_0$ . К пятому поколению плодовитость у имаго достоверно возрастает ( $p < 0,0001$ ), причём у самок достоверно больше, чем у самцов. Однако к 2016 г. способность восстанавливать плодовитость достоверно упала, как у самок, так и самцов. Если в 1988 г. самки смогли восстановить плодовитость до 67%, а самцы до 62% по сравнению с плодовитостью  $F_0$ , то к 2010 г. плодовитость пятого поколения достигала только 53%, а у самцов – 44% по сравнению с плодовитостью  $F_0$  того же года, что достоверно отличается от  $F_0$ .

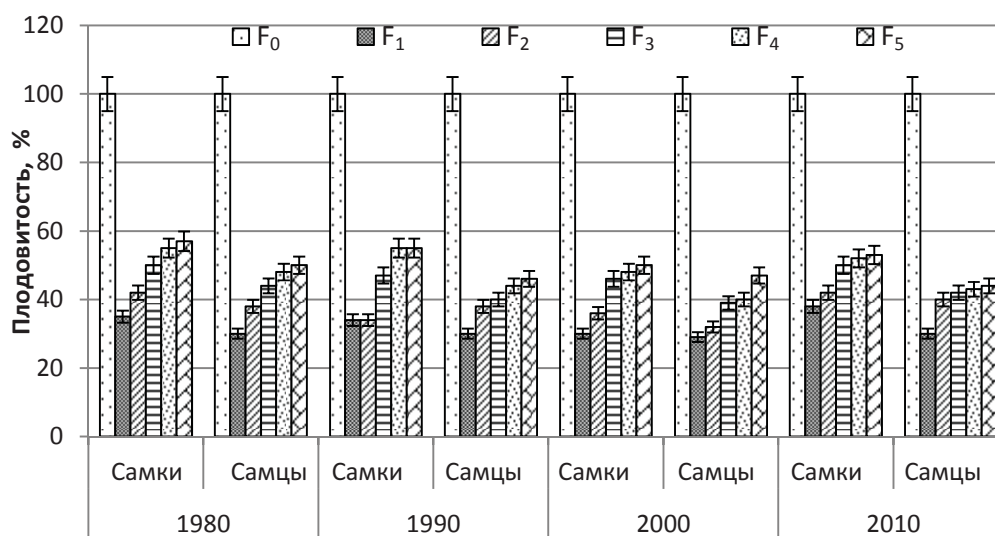


Рис. 2. Плодовитость имаго дрозофилы исследованных линий под действием полулетальной дозы бензотриазола

Снижение способности популяции восстанавливать плодовитость в течение пяти поколений в 2010 г., по-видимому, говорит о потере популяцией части генов, отвечающих за способность адаптироваться к антропогенному генотоксиканту в дозе  $LD_{50}$

Механизм действия бензотриазола на *Diptera* мало изучен, хотя эбриотоксичность бензотриазола для млекопитающих известна. И. Н. Охота в своей работе не выявил у бензотриазола и его производных кумулятивных свойств. Тем не менее при длительном введении бензотриазола в организм млекопитающих у живот-

ных развивается хроническая интоксикация [3].

В отличие от исследований, проводимых И. Н. Охота, мы вели наблюдения более длительно и выявили последствия действия хронической интоксикации неизвестной этиологии. Эксперимент с бензотриазолом подтвердил ранее высказанную точку зрения о том, что стихийно проходящие приспособительные процессы не могут быть абсолютно целесообразными [4]. Также проведенные исследования показали, во все анализируемые годы бензотриазол индуцировал доминантные летальные мутации (рис. 3).

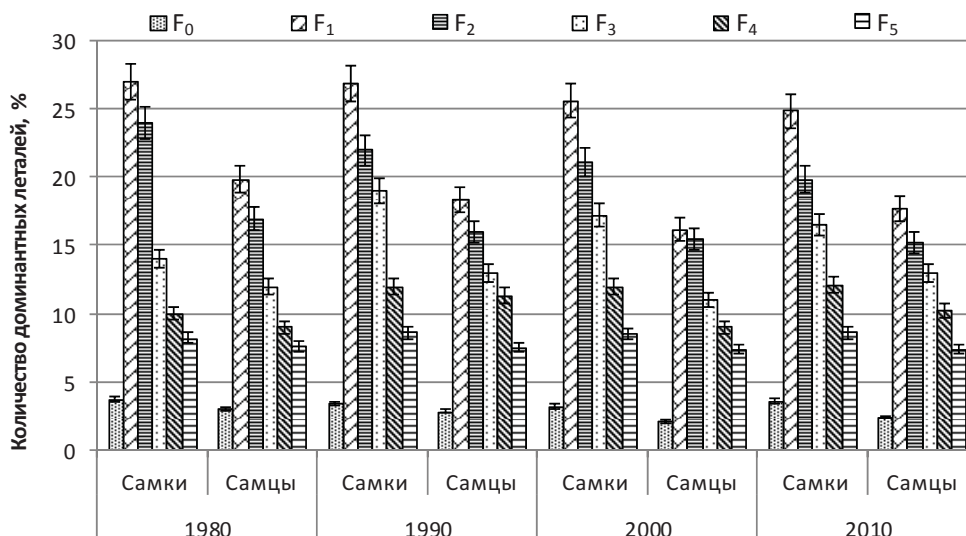


Рис. 3. Количество доминантных леталей, индуцированных бензотриазолом у *Drosophila melanogaster*

Максимальное число доминантных летальных мутаций всегда наблюдалось в F<sub>1</sub>, причём самки оказались достоверно более чувствительными к мутагенному действию бензотриазола, чем самцы ( $p < 0,0001$ ), во все годы исследований. К пятому поколению (F<sub>5</sub>) во всех исследованных годах число доминантных летальных мутаций колебалось от 6,3 до 6,0% у самок, и от 4,6 до 4,1% у самцов, что всегда было выше уровня спонтанно возникающих доминантных леталей в F<sub>0</sub>.

Можно предположить, что проведенная нами селекция касалась генов ферментов, отвечающих за детоксикацию бензотриазола, оказывающего эмбриотоксичное действие. Это согласуется с исследованиями токсического действия бензотриазола на млекопитающих, выявивших, что в механизме нарушений, возникающих под влиянием бензотриазола и его производных, также определенное значение имеют изменения окислительно-восстановительных процессов, белкового и углеводного обмена [5].

Различия в воздействии бензотриазолом на имаго разных полов связаны с особенностями созревания половых продуктов. Так, при воздействии бензотриазолом на самок мишенью являются ооциты I порядка, на самцов – зрелые сперматозоиды. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами экспериментов по воздействию бензотриазолом на лабораторную популяцию *Drosophila melanogaster* линии Canton-S [6].

Снижение числа индуцированных доминантных леталей указывает на то, что селекция могла идти и по генам, отвечающим за механизмы

репарации мутагенных повреждений, но, по-видимому, пяти поколений недостаточно, чтобы отобрать особей, устойчивых к мутагенному действию бензотриазола.

Несмотря на то что возрастает выживаемость и плодовитость имаго в ряду поколений каждой микропопуляции, после воздействия бензотриазолом способность популяции восстанавливать эти параметры с 1989 к 2010 г. уменьшается, хотя и число доминантных леталей остается к пятому поколению неизменным в разные исследуемые годы. Нам кажется это убедительным доказательством снижения адаптационных возможностей данной популяции.

Можно предположить, что использование пестицидов любого типа приводит к изменению генофонда насекомых, постоянно контактирующих с ними. Это может привести к снижению их адаптационных возможностей, и, следовательно, необходимы технологии, снижающие риск воздействия подобных веществ на генофонд природных популяций.

#### Список литературы

1. Белоконь Е. М. Методические указания к определению мутагенной активности химических препаратов на дрозофиле. Львов : Львов. гос. ун-т, 1984. 26 с.
2. Лакин Г. Ф. Биометрия. М. : Высш. шк., 1990. 352 с.
3. Охота И. Н. Токсикология бензотриазола, его производных и гигиена труда при их производстве и применении : автореф. дис. ... канд. мед. наук. Киев, 1985. 21 с.
4. Давыдовский И. В. Проблема причинности в медицине. М. : Госмедиздат, 1962. 176 с.



5. Паустовская В. В. Структура ингибиторов коррозии металлов : токсичность, характер действия на организм // Современная промышленная токсикология. 2001. № 4. С. 24–36.
6. Селезнева Е. С. Исследование механизмов адаптации дрозофилы к бензотриазолу // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2006. Т. 8, № 2. С. 564–569.

**Ability of *Drosophila Melanogaster* from Natural Populations to Adapt to Anthropogenic Genotoxicants**

**E. S. Selezneva, Z. P. Belousova**

Ekaterina S. Selezneva, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, catana7@yandex.ru

Zoya P. Belousova, Samara National Research University named after Academician S. P. Korolev, 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russia, zbelousova@mail.ru

The results of long-term studies of the ability of the inbred population of *Drosophila melanogaster* living in a vegetable store to adapt

to the genotoxic effect of a half-lethal dose of benzotriazole are presented. A part of the imago was taken from the population, afterwards they were bred on a standard fodder used for the *Drosophila* laboratory lines, this was done every ten years from 1980 to 2010. Female and male imago were separately subjected to a single exposure to benzotriazole in a semi-lethal dose. Surviving imago were retained for reproduce, so five generations were studied in each created micropopulation. In each generation in adults, the survival, fertility and number of induced DLM were analyzed. It was found that from 1980 to 2010 the population partially lost the ability to restore survival and fertility. The males were the most sensitive to these criteria. Benzotriazole induced the dominant lethal mutations during the analyzed years. Female imago were more sensitive to the mutagenic effect of benzotriazole than males. The maximum number of dominant lethals was always observed in the first generation of the micropopulation, each of the studied years. The number of induced mutations significantly decreased by the fifth generation, but was always higher than the level of spontaneously occurring dominant lethals in the imago of the original population not exposed to benzotriazole.

**Key words:** *Drosophila melanogaster*, benzotriazole, genotoxicity, population, survival, fecundity, adaptation, dominant lethals.

**Образец для цитирования:**

Селезнева Е. С., Белоусова З. П. Способность *Drosophila melanogaster* из природных популяций адаптироваться к антропогенным генотоксикантам // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 98–102. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-98-102.

**Cite this article as:**

Selezneva E. S., Belousova Z. P. Ability of *Drosophila melanogaster* from Natural Populations to Adapt to Anthropogenic Genotoxicants. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 98–102 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-98-102.



УДК [591.9+597.2/5] (470.44)

## РЕТРОСПЕКТИВНЫЙ АНАЛИЗ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ФАУНЫ КРУГЛОРОТЫХ И КОСТНЫХ РЫБ САРАТОВСКОЙ ОБЛАСТИ



В. А. Шашуловский, Г. В. Шляхтин,  
В. П. Ермолин, Ю. А. Малинина

Шашуловский Владимир Анатольевич, доктор биологических наук, директор Саратовского отделения Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства имени Л. М. Берга, gosniorh@mail.ru

Шляхтин Геннадий Викторович, доктор биологических наук, профессор, декан биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, biofac@sgu.ru

Ермолин Владимир Павлович, кандидат биологических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Саратовского отделения Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства имени Л. М. Берга, gosniorh@mail.ru

Малинина Юлия Александровна, кандидат биологических наук, доцент, заведующий сектором гидробиологии Саратовского отделения Государственного научно-исследовательского института озерного и речного рыбного хозяйства имени Л. М. Берга, MJul@ Rambler.ru

На основе современных полевых исследований, коллекционных сведений и данных литературы проанализированы динамика и современное состояние фауны круглоротых и костных рыб Саратовской области. Материал по определению видового состава собирали в учетных рейсах из уловов промысловыми и мальковыми орудиями лова (тралами, волокушами, сетями). В результате зарегулирования крупных и малых рек области произошла существенная перестройка их ихтиоценозов. Общий индекс изменения видового состава ихтиофауны составил 49%, конечного списка (по завершении наблюдений) – 42%. Современный перечень круглоротых и костных рыб Саратовской области содержит 2 вида круглоротых и 70 видов костных рыб, относящихся к 14 отрядам, 22 семействам.

**Ключевые слова:** рыбы, ихтиофауна, ретроспективный анализ, современное состояние, Саратовская область.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-103-114

### Введение

В результате естественных изменений климатических условий, гидрологического и гидрохимического режимов водных объектов и хозяйственной деятельности человека происходят существенные изменения водных экосистем. Гидросистемы водотоков Саратовской области вследствие создания крупных водохранилищ на р. Волге (Саратовского и Волгоградского) и многочисленных малых водохранилищ на реках области, формирования обводнительных и оросительных каналов подверглись коренному изменению гидрологического режима. Одновременно

на водоемы, включая и вновь образованные, значительно возросла антропогенная нагрузка, связанная с хозяйственной деятельностью человека: забором воды для нужд населения, загрязнением промышленными, бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами, водным транспортом, нерегламентированными сбросами ГЭС [1, 2]. Изменение рельефа дна и увеличение площадей, занятых высшей водной растительностью (ВВР), мелководной зоны водных объектов сопровождается сокращением нерестовых и нагульных для рыб угодий, а создание каналов и водный транспорт обуславливают проникновение (появление) новых видов, несвойственных гидроэкосистемам Саратовского региона [2, 3]. Результатом этих процессов является угнетение или исчезновение наиболее специализированных видов с узким адаптационным потенциалом и появление новых с широким спектром адаптации. Кроме того, формирование новых водоемов сопровождается увеличением их приемной емкости и возможности развития рыбного хозяйства путем вселения высокопродуктивных видов рыб с целью использования резервов кормовой базы.

Целью настоящей работы является анализ динамики видового состава миног и рыб Саратовской области с 1953 по 2015 г. и составление списка обитающих в регионе.

### Материал и методы

Изложенные в данной статье материалы охватывают 63 года, которые условно поделены на два периода: 1) до изменения гидрологического режима водотоков региона (1953–1957 гг.) и 2) после масштабного изменения гидрологического режима рек, начавшегося с перекрытия р. Волги плотиной Волжской (Сталинградской) ГЭС осенью 1958 г. и заполнения водоема весной 1959 г. по настоящее время.

Первый период (1959–1963 гг.), продолжительностью в 5 лет, является базовым и по отношению к нему анализируются происходящие изменения в фауне миног и рыб региона. Второй период разбит на временные отрезки, продолжительностью в 10 лет.

Собственные наблюдения авторов включают 1979–2015 гг. Состав ихтиофауны в более ранний период приводится по данным литературы [4–6], а



в отдельных случаях (уточнение сроков появления вселенцев) – по архивным материалам Саратовского отделения «ГосНИОРХ».

Материал по определению видового состава собирали в учетных рейсах из уловов промысловыми и мальковыми орудиями лова (тралами, волокушами, сетями). Сбор и обработку материала проводили согласно методическим руководствам [7–10]. Таксономическую принадлежность рыб устанавливали по определителям [11–14] с учетом изменений таксономических категорий и латинских названий рыб [15–19].

Материалы из всех орудий лова подвергали видовому и количественному анализу. В период с 1979 по 1992 г. ежегодно для определения видового состава просматривалось 60–65 тыс. экз.; с 1993 по 2003 г. – 30–35 тыс. экз., с 2004 по 2015 г. – 15–20 тыс. экз. [20–39].

### Результаты и их обсуждение

Фауна рыб Саратовского региона представлена двумя классами: Миноги и Костные рыбы. Миноги в составе отряда Миногообразные в водоемах Саратовской области представлены двумя видами: каспийской и украинской миногами, костные рыбы – более 70 видами, число которых за период наблюдений колебалось от 51 до 76 (табл. 1).

В первой половине XX в. в территориальных границах Саратовской области с учетом проходных и туводных было отмечено более 55 видов. Наиболее заметные изменения видового состава отмечены в группе проходных рыб, которая представлена многочисленными в то время белугой, севрюгой, осетром, белорыбицей, сельдью (волжской и черноспинкой) и видами с относительно малой численностью – шипом (*Acipenser nudiventris* Lovetsky, 1828), каспийским лососем (*Salmo trutta caspius*, Kessler, 1870), кутумом (*Rutilus frissii kutum* (Kamensky, 1901), каспийским усачем (*Barbus brachycephalus caspius* Berg, 1914), а также каспийской миногой (*Caspiomyzon wagneri* (Kessler, 1870). К концу сороковых годов прошлого века шип, каспийский лосось, каспийский усач, кутум стали чрезвычайно редкими и практически выпали из состава ихтиофауны Волги.

К моменту образования Волгоградского водохранилища (осень 1958 г.) на участке реки Волги в территориальных границах Саратовской области насчитывалось 53 вида рыб и миног (см. табл. 1). Проходные рыбы были представлены белугой, севрюгой, осетром, белорыбицей, черноспинкой и волжской сельдью, каспийско-черноморским пузанком и каспийской миногой. Доля проходных рыб в общем промысловом улове в речной период составляла 5–6% [20, 21]. Особенно боль-

шие скопления проходных рыб были отмечены в 1956–1958 гг. в связи с перекрытием Волги у г. Тольятти [22].

В уловах промысловыми орудиями лова в 1954–1957 гг. отмечено 22 вида туводных видов рыб: лещ, щука, синец, язь, судак, густера, плотва, жерех, окунь, стерлядь, сазан, берш, чехонь, белоглазка, голавль, золотой и серебряный караси, линь, налим, сом, красноперка, подуст. Наиболее многочисленными были первые 11 видов. Их суммарная доля в общем улове составляла 91% [20]. Кроме того, в уловах отмечены единичные экземпляры речного угря [23].

В уловах мальковой волокушей в 1955–1956 гг. были зарегистрированы тюлька, уклейка, верховка, пескари (обыкновенный и белоперый), елец, горчак, усатый голец, щиповка, ерш, бычки (песочник и кругляк), вьюн, подкаменщик. В малых реках Правобережья единично отмечались ручьевая форель и быстрянка. В реках бассейна Дона (Хопер, Медведица) весной в период нереста рыб встречались рыбец и вырезуб [21].

В первые годы образования Волгоградского (Сталинградского) водохранилища (1959–1961 гг.) существенных изменений в ихтиофауне водоемов области не произошло, за исключением снижения численности пузанка. Так, за 1951–1953 гг. на участке р. Волги от Саратова до Камышина было выловлено несколько десятков каспийско-черноморского пузанка.

В уловах промысловыми орудиями лова в 1959–1962 гг. отмечено 22 вида рыб в составе, характерном для водохранилищного периода [4]. Остался неизменным и видовой состав улова молоди.

Численность проходных рыб в условиях зарегулированного стока в большой степени зависела от наличия и функционирования рыбопропускных сооружений. Рыбоподъемник на Волжской ГЭС был установлен в 1961 г., а выведен на проектную мощность в 1962 г. Через данный рыбоподъемник в Волгоградское водохранилище в 1962 г. было пропущено 7 экз. белуги, 25,6 тыс. экз. осетра, 1,4 тыс. экз. севрюги, 250 экз. белорыбицы, 861,1 тыс. экз. сельди (в совокупности черноспинки и волжской) [24].

За период функционирования рыбоподъемника (по 1988 г. включительно) было пропущено из нижнего бьефа плотины в верхний около 13 млн экз. ценных видов рыб. Наиболее массовым был пропуск сельди (от 110 до 1150 тыс. экз. в год). Весьма много пропускалось осетра (от 2–3 до 52 тыс. экз. ежегодно), значительно меньше – севрюги (от 0,02 до 1,3 тыс. экз. в год) и белорыбицы (от 0,04 до 2,2 тыс. экз. в год).





Кроме перечисленных видов рыб из нижнего бьефа плотины в водохранилище рыбоподъемником ежегодно переносился сом (до 25 тыс. экз. ежегодно) и белый амур (от 500 до 1000 крупных особей). В 1969 г. через рыбоподъемник Волжского гидроузла прошло около 1000 экз. белого амура, который активно расселялся по водохранилищу; 62 особи через рыбоподъемник Саратовского гидроузла проникли в Саратовское водохранилище.

После остановки рыбоподъемника в водохранилище через судоходный шлюз в массу проникали сельди (волжская и черноспинка), единично в отдельные годы – осетр, севрюга, белуга, белорыбица, каспийско-черноморский пузанок и минога.

В последующем изменение условий обитания по-разному повлияло на численность аборигенных видов.

Рыбы, обладающие широкой экологической валентностью, остались многочисленными: лещ, плотва, густера, красноперка, язь, линь, укляк, верховка, численность которых во все годы наблюдений оставалась высокой. Образование водохранилища способствовало нарастанию численности судака, берша и тюльки; численность последней увеличилась во много раз.

Одновременно стало меньше сазана, подуста, вьюна и особенно стерляди. Последний вид был многочислен в речных условиях, являясь одним из основных промысловых рыб. В условиях водохранилища численность и масса стерляди некоторое время поддерживалась за счет речных, а также урожайного первого водохранилищного поколения [25]. По мере становления водоема, вследствие ухудшения условий размножения, численность ее неуклонно снижалась и в настоящее время не превышает 20–40 тыс. экз. С целью восстановления численности стада стерляди ежегодно выпускают 0,1–0,3 млн экз. массой 2–3 г [25]. Максимальный выпуск был осуществлен в 2002–2003 гг. – 0,5 и 0,6 млн экз. соответственно [1].

Изменение гидрологического режима вследствие зарегулирования рек повлияло не только на изменение ихтиофауны вновь образованных водоемов, но и на Саратовский регион в целом. С 1959 по 2015 г. ихтиофауна региона пополнилась новыми видами рыб: головешка-ротан, бычок-головач, бычок-цуцик, черноморская игла, звездчатая пуголовка, донская пуголовка, девятииглая колюшка, малая южная колюшка, европейские ряпушка и корюшка, белый и пестрый толстолобики, белый и черный амур, малоротый и черный буффало, шип, сибирский осетр, пелядь, веслонос.

**Головешка-ротан** в регионе впервые был отмечен в Волгоградском водохранилище в 1988 г.

в районе с. Усовка, в месте впадения р. Терешки в Волгу; затем в 1994 г. – в Красноярской пойме (верхний участок водохранилища) и в 1996 г. – в левобережье напротив г. Вольска. С 1997 г. сведения о наличии головешки-ротана стали поступать регулярно с различных участков Волгоградского водохранилища [26]. В настоящее время он особенно многочислен в регионе на мелководьях Волгоградского водохранилища – на участке от Балаково до Квасниковки.

Первые особи **бычка-головача** были пойманы в 1970 г. в нижней зоне Волгоградского водохранилища [35]. Расселение его шло относительно быстро: в 1982–1983 гг. он отмечался во всех зонах Волгоградского и нижней зоне Саратовского водохранилищ на слабо заиленных и твердых грунтах мелководий [1, 23]. Следует отметить, что высокой численности он не достиг, хотя ежегодно присутствует в уловах.

Первый экземпляр **бычка-цуцика** был пойман в 1981 г. в Волгоградском водохранилище [23], в 1982 г. – в Саратовском [35]. Численность его быстро нарастала. С 2003 г. он стал постоянным компонентом в ихтиофауне региона.

**Черноморская игла** была случайно завезена при интродукции мизид в Куйбышевское водохранилище [2, 27, 29], из которого скатилась в Саратовское и Волгоградское [23, 30] водохранилища. Наиболее многочисленна в Волгоградском водохранилище, где впервые отмечена в уловах мальковыми орудиями лова в 1969 г. Численность её быстро нарастала. Максимальная численность её была отмечена в 2007 г. – 29% в составе уловов мальковой волокушей в Волгоградском водохранилище. В Ровенско-Черebaевской пойме концентрация её в августе 2007 г. достигла рекордного значения – 160 тыс. экз./га в улове мальковой волокушей. Предположительно, в этот год была достигнута «кульминация», при которой приемная емкость водоема для данного вида исчерпана [23]. В последующие годы численность её снизилась. В настоящее время черноморская игла остается многочисленной с долей 2–6% в составе уловов мальковой волокушей.

**Звездчатая пуголовка** впервые обнаружена в уловах мальковым тралом в 1974 г. в районе устья р. М. Иргиз Саратовского водохранилища. В 1976–1977 гг. в этом районе было выловлено уже 146 экз. [31]. В последующие годы постоянно отмечалась в уловах мальковыми орудиями лова. Исследования рода *Benthophilus* в начале нашего века показали, что кроме звездчатой пуголовки в ихтиофауне водохранилищ присутствует **донская пуголовка** [31].



Таблица 1

Встречаемость миног и рыб в водоемах Саратовской области по периодам наблюдений

Вид и его таксономическое положение	Периоды (годы) наблюдений						Характер присутствия	
	1953–1957*	1959–1963	1966–1975	1976–1985	1986–1995	1996–2005		2006–2015
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Класс I. Serphalaspidoformi (Petromyzontes) – Миноги</b>								
<b>Отряд I. Petromyzontiformes – Миногообразные</b>								
Сем. 1. <i>Petromyzontidae</i> Bonaparte, 1832 – Миноговые								
1. <i>Caspiomyzon wagneri</i> (Kessler, 1870) – каспийская минога	+++++	+++	+++	++	++	+	+	П
2. <i>Eudontomyzon mariae</i> (Berg, 1931) – украинская минога	+	+	+	+	+	+	+	П
<b>Класс II. Osteichthyes Костные рыбы</b>								
<b>Отряд II. Acipenseriformes – Осетрообразные</b>								
Сем. 2. <i>Acipenseridae</i> Bonaparte, 1832 – Осетровые								
3. <i>Acipenser gueldenstaedtii</i> Brandt, 1833 – русский осетр	+++	+++	+++	+++	++	+	+	П
4. <i>A. baerii</i> Brandt, 1869 – сибирский осетр	-	-	-	++	+	++	++	BC
5. <i>A. nudiventris</i> Lovetsky, 1828 – шип	-	-	-	++	+	+	-	BP
6. <i>A. ruthenus</i> Linnaeus, 1758 – стерлядь	+++++	+++++	+++++	++++	+++	++	++	П
7. <i>A. stellatus</i> Pallas, 1771 – севрюга	++	++	+++	++	++	-	-	ВЫ
8. <i>Huso huso</i> (Linnaeus, 1758) – белуга	++	++	++	++	+	+	+	П
Сем. 3. <i>Poliodontidae</i> – Веслоносые								
9. <i>Poliodon spatula</i> (Walbaum, 1792) веслонос	-	-	-	-	-	+	+	BC
<b>Отряд III. Clupeiformes – Сельдеобразные</b>								
Сем. 4. <i>Clupeidae</i> Cuvier, 1816 – Сельдевые								
10. <i>Alosa kessleri</i> (Grimm, 1887) – черноспинка	++++	++++	++++	++++	+++	+++	+++	П
11. <i>Alosa volgensis</i> (Berg, 1913) – волжская сельдь	+++++	+++++	++++	+++	++	+	+	П
12. <i>A. caspia</i> (Eichwald, 1838) – каспийско-черноморский пузанок	++	+	+	+	+	+	+	П
13. <i>Clupeonella cultriventris</i> (Nordmann, 1840) – черноморско-каспийская тюлька	++	+++	++++	++++	++++	++++	++++	П
<b>Отряд IV. Salmoniformes – Лососеобразные</b>								
Сем. 5. <i>Salmonidae</i> – Лососевые								
14. <i>Salmo irideus</i> (Gibbons, 1855) – радужная форель							+++	BC
15. <i>Salmo trutta mopho fario</i> Linnaeus, 1758 – ручьевая форель	+	+	+	+	+	+	+	П
Сем. 6. <i>Coregonidae</i> Core, 1872 – Сиговые								
16. <i>Coregonus albula</i> (Linnaeus, 1758) – европейская ряпушка	-	-	+	+	+	-	-	BP



Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
17. <i>C. peled</i> (Gmelin, 1789) – пелядь	-	-	+	+	-	-	-	ВР
18. <i>Stenodus leucichthys leucichthys</i> (Güldenstädt, 1772) – белорыбца	+++	++	++	+++	++	+	+	П
Сем. 7. <b>Osmetidae</b> Regan, 1913 – <b>Корюшковые</b>								
19. <i>Osmetis eperlanus</i> (Linnaeus, 1758) - европейская корюшка, снежок	-	-	+	+	+	-	-	ВР
Сем. 8. <b>Esocidae</b> Cuvier, 1816 – <b>Щуковые</b>								
20. <i>Esox lucius</i> Linnaeus, 1758 - обыкновенная щука	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
<b>Отряд V. Anguilliformes – Угреобразные</b>								
Сем. 9. <b>Anguillidae</b> Rafinesque, 1810 – <b>Речные угри</b>								
21. <i>Anguilla anguilla</i> (Linnaeus, 1758) – речной угорь	+	+	+	+	+	+	+	П
<b>Отряд VI. Characiformes – Харацинообразные</b>								
Сем. 10. <b>Serrasalminae – Пиранийевые</b>								
22. <i>Colossoma macrorotum</i> (Cuvier, 1817) – бурый паку	-	-	-	-	-	-	+	ВС
<b>Отряд VII. Cypriniformes – Карпообразные</b>								
Сем. 11. <b>Cyprinidae</b> Vopararte, 1832 – <b>Карповые</b>								
23. <i>Abramis ballerus</i> (Linnaeus, 1758) – синец	+++++	+++++	+++++	+++++	+++	+++	+++	П
24. <i>A. brama</i> (Linnaeus, 1758) – лещ	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
25. <i>A. sapa</i> (Pallas, 1814) – белоглазка	++	++	+++	+++	++	++	+	П
26. <i>Alburnoides bipunctatus rossicus</i> (Blochin, 1782) – русская быстрянка	+	+	+	+	+	+	+	П
27. <i>Alburnus alburnus</i> (Linnaeus, 1758) – уклейка (уклея)	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
28. <i>Aristichthys nobilis</i> (Richardson, 1846) – пестрый толстолобик	-	-	++	+++	+++	+++	+++	ВС
29. <i>Aspius aspius</i> (Linnaeus, 1758) – обыкновенный жерех	+++	+++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
30. <i>Blicca bjoerkna</i> (Linnaeus, 1758) – густера	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
31. <i>Carassius auratus gibelio</i> (Bloch, 1782) – серебряный карась	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	П
32. <i>C. carassius</i> (Linnaeus, 1758) – золотой (обыкновенный) карась	+++	+++	+++	+++	+++	++	++	П
33. <i>Chondrostoma variable</i> Jakowlew, 1870 – волжский подуст	+++++	+++++	+++++	+++	++	++	+	П
34. <i>Stenopharyngodon idella</i> (Valenciennes, 1844) – белый амур	-	-	++	++	+++	+++	+++	ВС
35. <i>Cyprinus carpio</i> Linnaeus, 1759 – сазан, обыкновенный карп	+++++	+++++	+++++	+++++	+++	+++	+++	П
36. <i>Gobio gobio</i> (Linnaeus, 1758) – пескарь	+++++	+++++	+++++	+++++	+++	+++	+++	П
37. <i>Hypophthalmichthys molitrix</i> (Valenciennes, 1844) – белый толстолобик	-	-	++	+++	+++	+++	+++	ВС
38. <i>Leucaspis delineatus</i> (Heckel, 1843) – верховка	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
39. <i>Leuciscus cephalus</i> (Linnaeus, 1758) – голавль	+++++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	П
40. <i>L. danilewskii</i> (Kessler, 1877) – елец Данилевского	-	-	-	-	-	+	+	ВС



Продолжение табл. 1

I	2	3	4	5	6	7	8	9
41. <i>L. idus</i> (Linnaeus, 1758) – язь	++++	++++	++++	++++	++++	+++	+++	П
42. <i>L. leuciscus</i> (Linnaeus, 1758) – елец	++++	++++	++++	++++	+++	++	+	П
43. <i>Mylopharyngodon piceus</i> (Richardson, 1846) – черный амур	-	-	-	++	++	+	+	ВС
44. <i>Pelecus cultratus</i> (Linnaeus, 1758) – чехонь	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
45. <i>Phoxinus phoxinus</i> (Pallas, 1814) – озерный голец	+	+	+	+	+	+	+	П
46. <i>Phoxinus phoxinus</i> (Linnaeus, 1758) – обыкновенный голец	-	-	-	-	-	+	+	ВС
47. <i>Rhodeus sericeus</i> (Pallas, 1776) – горчак	++	+++	+++	++++	++++	++++	++++	П
48. <i>Romanogobio alpinus</i> (Lukasch, 1933) – белоперый пескарь	++	+++	+++	++	++	++	+	П
49. <i>Rutilus rutilus</i> (Linnaeus, 1758) – плотва	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
50. <i>Rutilus frisii</i> (Nordman, 1840) – вырезуб	+	+	+	+	+	+	+	П
51. <i>Scardinius erythrophthalmus</i> (Linnaeus, 1758) – красноперка	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
52. <i>Tinca tinca</i> (Linnaeus, 1758) – линь	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
53. <i>Vimba vimba</i> (Linnaeus, 1758) – рыбец	+	+	+	+	++	+++	+++	П
<b>Сем. 12. Catostomidae Core, 1871 – Чукучановые</b>								
54. <i>Ictiobus bubalus</i> (Rafinesque, 1818) – малоротый буффало	-	-	-	++	+++	++	++	ВС
55. <i>I. niger</i> (Rafinesque, 1820) – черный буффало	-	-	-	++	++	+	-	ВР
<b>Сем. 13. Balitoridae Swainson, 1839 – Балиториевые</b>								
56. <i>Barbatula barbatula</i> (Linnaeus, 1758) – усатый голец	+++	+++	+++	++++	++++	++++	+++	П
<b>Сем. 14. Cobitidae Swainson, 1838 – Вьюновые</b>								
57. <i>Cobitis melanoleuca</i> Nichols, 1925 – сибирская щиповка	+++	+++	+++	++++	++++	+++	+++	П
58. <i>C. taenia</i> Linnaeus, 1758 – обыкновенная щиповка	+++	+++	+++	++++	++++	+++	+++	П
59. <i>Misgurnus fossilis</i> (Linnaeus, 1758) – вьюн	+++	+++	+++	++	++	++	+	П
<b>Отряд VIII. Cyprinodontiformes – Карпозубообразные</b>								
<b>Сем. 15. Poeciliidae Bonaparte, 1838 – Печилиевые</b>								
60. <i>P. reticulata</i> Peters, 1826 – гулли	-	-	-	-	-	++	++	ВС
<b>Отряд IX. Siluriformes – Сомообразные</b>								
<b>Сем. 16. Siluridae Cuvier, 1816 – Сомовые</b>								
61. <i>Silurus glanis</i> Linnaeus, 1758 – обыкновенный (европейский) сом	++++	++++	++++	++++	++++	+++	+++	П
<b>Отряд X. Gadiformes – Трескообразные</b>								
<b>Сем. 17. Lotidae Jordan et Evermann, 1898 – Налимовые</b>								
62. <i>Lota lota</i> (Linnaeus, 1758) – налим	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	П



Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Отряд XI. Gasterosteiformes – Колюшкообразные</b>								
Сем. 18. <b>Gasterosteidae</b> Bonaparte, 1832 – Колюшковые								
63. <i>Pungitius platygaster</i> (Kessler, 1859) – малая лужная колюшка	–	–	–	–	–	+	+	BC
64. <i>Pungitius pungitius</i> (Linnaeus, 1758) – девятииглая колюшка	–	–	–	–	–	–	+	BC
<b>Отряд XII. Syngnathiformes – Иголообразные</b>								
Сем. 19. <b>Syngnathidae</b> Rafinesque, 1810 – Иголовые								
65. <i>Syngnathus nigrolineatus</i> Eichwald, 1831 – черноморская игла	–	–	++	+++	++++	+++++	+++++	BC
<b>Отряд XIII. Perciformes – Окунеобразные</b>								
Сем. 20. <b>Percidae</b> Cuvier, 1816 – Окуневые								
66. <i>Gymnoperthalmus acerina</i> (Gueldenstaedt, 1774) – донской ерш	+	+	+	+	+	+	+	П
67. <i>Gymnoperthalmus cernuus</i> (Linnaeus, 1758) – обыкновенный ерш	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
68. <i>Percis fluviatilis</i> Linnaeus, 1758 – речной окунь	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	+++++	П
69. <i>Stizostedion lucioperca</i> (Linnaeus, 1758) – обыкновенный судак	++++	++++	++++	++++	++++	++++	++++	П
70. <i>S. volgensis</i> (Gmelin, 1788) – волжский судак, берш	+++	+++	+++	++++	++++	++++	++++	П
<b>Сем. 21. Eleotrididae</b> Regan, 1911 – Головешковые								
71. <i>Percottus glenii</i> Dubowski, 1877 – головешка-ротан	–	–	–	+	++	++++	+++++	BC
<b>Сем. 22. Gobiidae</b> Bonaparte, 1832 – Бычковые								
72. <i>Benthophilus durrelli</i> Boldyrev et Bogutskaya, 2004 – донская пуголовка	–	–	–	–	–	++	++	BC
73. <i>Benthophilus stellatus</i> (Sauvage, 1874) – звездчатая пуголовка	–	–	–	++	+++	+++	+++	BC
74. <i>Neogobius fluviatilis</i> (Pallas, 1814) – бычок-песочник, речной бычок	+	++	+++	++++	+++++	+++++	+++++	П
75. <i>N. iljini</i> Vasiljeva et Vasiljev, 1996 – каспийский бычок-головач	–	–	++	+++	+++	+++	+++	BC
76. <i>N. melanostomus</i> (Pallas, 1814) – бычок-кругляк, черноротый бычок	+	+++	++++	++++	++++	++++	++++	П
77. <i>Proterorhinus marmoratus</i> (Pallas, 1814) – бычок-цудик, мраморный тупоносый бычок	–	–	–	++	+++	++++	++++	BC
<b>Отряд XIV. Scorpaeniformes – Скорпенообразные</b>								
Сем. 23. <b>Cottidae</b> Bonaparte, 1832 – Керчаковые								
78. <i>Cottus gobio</i> Linnaeus, 1758 – обыкновенный подкаменщик	++++	+++	+++	+++	++	+	+	П
Всего видов	53	53	61	69	68	71	72	

Примечание. \* – Состав ихтиофауны Саратовского региона до начала масштабного изменения гидрологического режима водотоков области; + – вид представлен единичными особями; ++ – вид с очень низкой численностью; +++ – вид с низкой численностью; ++++ – вид со средней численностью; +++++ – вид с высокой численностью. Характер присутствия: П – постоянные обитатели; ВР – временные обитатели; ВС – всееленцы; ВЫ – выпавшие.



**Малая южная колюшка** единично наблюдается в последние два десятилетия в водохранилищах Волги. В Волгоградском водохранилище в 1998 и 2002 гг. отмечена в районе г. Саратова [23], в 2008 г. – в районе с. Нижняя Банновка (в Нижнебанновском заливе); в Саратовском водохранилище – в 2004 и 2005 гг. в районе г. Хвалынска [28]. Кроме малой южной колюшки, в XXI в. отмечено появление **девятиглай колюшки** (*P. pungitius*) в крупных запрудах и на родниках в зеленой зоне г. Саратова.

**Европейские корюшка и ряпушка** (сеток) в регионе встречаются редко [23, 29]. Отдельные экземпляры периодически отмечались в мальковых орудиях лова, как правило, весной и в первой половине лета в правобережных мелководьях Саратовского водохранилища на участке от г. Хвалынска до границы с Самарской областью и в заливе р. Терешки Волгоградского водохранилища. Самовоспроизводящихся популяций не образуют. В последние годы в уловах отсутствуют.

**Пестрый и белый толстолобик, белый и черный амур, малоротый и черный буффало, рыбец** были введены в состав ихтиофауны Волгоградского водохранилища в результате проведения рыбоводных работ [2, 5, 32–35]. Рыбы амурского комплекса в условиях волжских водохранилищ не размножаются. Численность их поддерживается ежегодным выпуском подращенной молодежи.

Выпуск **белого толстолобика** был начат в 1967 г., пестрого – в 1968 г. Молодь этих двух видов до 1992 г. включительно ежегодно выпускалась в водохранилище. До 1976 г. было выпущено около 50 млн белого толстолобика и 11,3 млн пестрого средней навеской 3–11 г. В последующем для зарыбления водохранилища использовалась молодь укрупненной (от 100 до 300, а в отдельных случаях до 500–700 г) навески [33, 34]. Белого толстолобика укрупненной навески было выпущено 16,5 млн экз.; пестрого – 1,5 млн экз. С 1994 г. выпуск толстолобиков производился эпизодически, штучная навеска выпускаемых рыб не превышала 30–40 г. В конце 1990-х гг. зарыбление водохранилища толстолобиком возобновилось в объемах, достигающих 1–1,5 млн экз. сеголеток. Объемы выпуска в нашем веке колебались от 0,01 до 2,7 млн экз. в год [23].

Выпуск **белого амура** в водохранилище начат в 1968 г. На первых этапах (до 1978 г.) выпускалась молодь рыб малой навески (4–30 г). Общий объем выпуска при этом составил 7,8 млн экз. С 1979 г. зарыбление осуществлялось молодь укрупненной (100–300 г) навески. Всего такой молоди до 1993 г. было выпущено 1,9 млн экз. [23]. Выпуск молоди белого амура на постоянной

основе возобновлен в 2001 г. Объем выпуска по 2015 г. колебался от 0,08 до 0,47 млн экз. в год.

**Черный амур** выпускался в Волгоградское водохранилище эпизодически в 1968, 1981, 1982, 1983, 1985, 1986 и 1991 гг. Объем выпуска в сумме составил 0,8 млн экз. [23]. После прекращения выпуска численность его быстро снизилась и он выпал из состава ихтиофауны Волгоградского водохранилища, однако в небольшом количестве остался в прудах экспериментальной базы Саратовского отделения ГосНИОРХ, где с ним ведутся экспериментальные работы.

Зарыбление водохранилищ **малоротым и черным буффало** начато в 1981 г. [34]. Выпуск в Волгоградское водохранилище осуществлялся в 1981, 1985, 1986, 1988–1992 гг. Всего было выпущено 0,41 млн экз. штучной навеской от 100 до 300 г. Выпуск в Саратовское водохранилище осуществлялся 3 раза: в 1986, 1987 и 1989 гг. Всего было выпущено 0,18 млн экз. [28]. Однако ожидаемой натурализации не произошло. Буффало единично отмечались в уловах в течение 10–12 лет после окончания выпуска. С 2006 г. в промысловых уловах рыбы в водохранилищах не отмечены. В небольшом количестве малоротый буффало остался в прудах экспериментальной рыбоводной базы Саратовского отделения ГосНИОРХ,

**Рыбец** исторически обитает в бассейнах рек Черного и Балтийского морей. В территориальных границах Саратовской области встречается в рр. Хопер и Медведица. Выпуск его в Волгоградское водохранилище производился в 1988–1990 гг. Исходным материалом явилась цимлянская популяция рыба. После двухлетнего подращивания молодь выпускали в водохранилище. Всего было выпущено 35 тыс. экз. двухлетков и 200 экз. производителей [2]. Первые пять экземпляров рыба были выловлены в 2003 г. (в июне) на участке г. Саратов – р.п. Ровное. В ноябре того же года и весной 2004 г. было выловлено еще 35 разновозрастных особей. Четырех-, пятигодовалые самки и трех-, четырехгодовалые самцы весной были половозрелыми. В настоящее время в Волгоградском водохранилище создано промысловое стадо рыба. Ведется его промысел. В отличие от Волжского, рыба Донского бассейна малочислен и нуждается в охране.

**Шип** к моменту образования волжских водохранилищ в уловах не встречался. В водохранилищный период его пропуск через рыбоподъемник не зарегистрирован. В то же время в 1983–1986 гг. в Саратовское водохранилище с целью натурализации было выпущено 1771 тыс. экз. личинок и молоди шипа [36]. Подростая молодь, скатываясь, попадала в Волгоградское водохра-



нилище, где отдельные экземпляры данного вида были отмечены в уловах тралом в 1986–1990 гг. [23]. Наличие шипа в Саратовском водохранилище отмечалось до конца прошлого века [28]. После 2000-х гг. в уловах не зарегистрирован.

**Пелядь** вселяли в Куйбышевское водохранилище в 1965–1970 гг. Было выпущено около 3 млн сеголетков [37]; часть рыб, скатываясь вниз по течению, мигрировала в Саратовское, а затем в Волгоградское водохранилище. Случаи поимки пеляди отмечены с 1970 по 1985 г. в Саратовском и в верхней зоне Волгоградского водохранилища. В последующий период данный вид в уловах не зарегистрирован.

**Елец Данилевского** в территориальных границах Саратовской области ранее не обнаруживался и в предыдущем списке видов рыб области его не было. В последние годы отмечен единично в рр. Хопер и Медведица.

Личинок **сибирского осетра** ленокской популяции выпускали в 1983–1985 гг. в Саратовское водохранилище (30 тыс. экз.) и молодь (25 тыс. экз.) [36]. В последующем он встречался в уловах единично [23]; после 2000 г. случаев поимки не отмечено [28]. Вместе с тем сибирский осетр – перспективный объект аквакультуры. В нашем веке в ряде хозяйств области ведутся опытные работы по созданию маточных стад и отработке методики ведения его аквакультуры в условиях Саратовской области.

Перспективными объектами аквакультуры в области признаны **радужная форель** и **веслонос**. В настоящее время в ряде хозяйств ведется работа по созданию маточных стад этих рыб и отработка технологии получения посадочного материала [37].

Появление **обыкновенного голяна** в настоящем веке отмечено в среднем и верхнем течении рр. Хопер и Медведица.

В последние годы нередки случаи присутствия в мальковых орудиях лова аквариумных рыб. Их появление связано с выпуском аквариумистами своих питомцев в естественные водоемы. Наиболее часто в районах сброса теплых вод и водоемов-охладителей тепловых электростанций отмечаются **гуппи**, а также **пираньи**. Возможно и наличие других видов, что может быть установлено последующими наблюдениями.

### Заключение

За весь период наблюдений в ихтиофауне водоемов Саратовской области отмечено **72 вида миног и рыб**, относящихся к 2 классам, 14 отрядам, 22 семействам (см. табл. 1). Наиболее богаты в видовом отношении сем. Карповые – 31 вид. Далее

следуют сем. Бычковые – 6 видов, Окуневые – 5 видов, Осетровые и Сельдевые – по 4 вида, Вьюновые – 3 вида, Лососевые и Колюшковые – по 2 вида, остальные семейства (Сиговые, Щуковые, Речные угри, Веслоносые, Пираньевые, Чукучановые, Балиториевые, Сомовые, Тресковые, Пецилиевые, Иглобые, Головешковые и Керчаковые) – по 1 виду; Миноги представлены 2 видами.

Этот состав может быть разбит на группы: постоянные обитатели, временные обитатели, выбывшие и вновь прибывшие. Согласно проведенному анализу из ихтиофауны региона за период наблюдений исчезло 2 вида (каспийско-черноморский пузанок и севрюга). Временными представителями оказались 5 видов (шип, европейские ряпушка и корюшка, пелядь и черный буффало). Вселенцы в ихтиофауне области представлены следующими видами: *сибирский осетр, радужная форель, малая южная колюшка, девятиглая колюшка, черноморская игла, головешка-ротан, звездчатая пуголовка, донская пуголовка, елец Данилевского, обыкновенный голян, каспийский бычок-головач, бычок-цуцик, пестрый толстолобик, белый толстолобик, белый амур, черный амур, малоротый буффало, веслонос*.

К постоянным представителями ихтиофауны области относятся 52 вида. Это виды, которые существовали еще в речных условиях. Из них за весь период исследований многочисленными были *леи, густера, плотва, чехонь, окунь, линь, щука, уклея, верховка*. С образованием водохранилища увеличилась численность *судака, берша, серебряного карася, красноперки, бычков (песочника и кругляка), тюльки*. Резко снизилась численность проходных рыб – *осетра, белорыбицы, белуги*, а также *каспийской миноги*. В группе проходных каспийских сельдей до единичных экземпляров снизилась численность *волжской сельди* [19].

Современное стадо каспийских проходных сельдей представлено в основном черноспинкой. После зарегулирования стока р. Волги наблюдалось резкое снижение черноспинки вследствие сокращения её нерестового ареала. Соответственно резко сократились и объемы миграции её в водохранилища Нижней Волги, поэтому она была включена в Красную книгу Саратовской области [38]. Закрытие морского промысла и последующие ограничения лова черноспинки в р. Волге в 2001–2005 гг. способствовали постепенному восстановлению её общего и нерестового запаса [39], что имело положительное значение и для Саратовского региона. В последние годы (2016–2017 гг.) наблюдается существенное увеличение объемов её проникновения в Волгоградское и Саратовское водохранилища.



До критической границы сократилась численность *стерляди* и *сазана*. Ряд видов весь период наблюдений был малочисленным. К ним относятся *вырезуб*, *донской ери*, *рыбец Донского бассейна* и *украинская минога*.

Количественная оценка степени изменения состава ихтиоценоза водных объектов Саратовской области показала, что за половину столетия произошла коренная перестройка фауны рыб региона. Общий индекс изменения видового состава равен 49%, конечного списка (по завершении наблюдений) – 42%. Кроме того, отмечены колебания численности отдельных видов в периоды наблюдений. Увеличение численности отмечено у 6 видов, снижение – у 21 вида.

Саратовская область – один из динамично развивающихся хозяйственных регионов Повол-

жья, оказывающих весьма мощное воздействие на среду обитания животных разных рангов. В результате наблюдается снижение и потеря ценных в хозяйственном отношении видов рыб, замена их малоценными. Создание водохранилищ на р. Волге привело к резкому снижению численности ценных осетровых, сельдевых, сиговых и миног. В соответствии с российским законодательством редкие и исчезающие виды заносятся в Красную книгу Российской Федерации и её субъектов.

Виды круглоротых и рыб с низкой, снижающейся и крайне низкой численностью, дестабилизированной пространственно-временной структурой ареала, внесенные в Красную книгу РФ [39] и Саратовской области [38], представлены в табл. 2.

Таблица 2

## Миноги и костные рыбы, занесенные в Красные книги РФ и Саратовской области

Вид	Красная книга	
	РФ	Саратовская область
1. Каспийская минога – <i>Caspiomyzon wagneri</i> (Kessler, 1870)	+	+
2. Украинская минога – <i>Eudontomyzon mariae</i> (Berg, 1931)	+	+
3. Русский осетр – <i>Acipenser gueldenstaedtii</i> Brant, 1833		+
4. Шип – <i>Acipenser nudiiventris</i> Lovetsky, 1828	+	+
5. Стерлядь – <i>Acipenser ruthenus</i> Linnaeus, 1758		+
6. Белуга – <i>Huso huso</i> (Linnaeus, 1758)		+
7. Черноспинка – <i>Alosa kessleri kessleri</i> (Grimm, 1887)		+
8. Волжская сельдь – <i>Alosa kessleri volgensis</i> (Berg, 1913)	+	+
9. Ручьевая форель – <i>Salmo trutta morpha fario</i> Linnaeus, 1758	+	+
10. Белорыбица – <i>Stenodus leucichthys leucichthys</i> (Güldenstädt, 1772)	+	+
11. Русская быстрянка – <i>Alburnoides bipunctatus rossicus</i> (Blochin, 1982)	+	+
12. Волжский подуст – <i>Chondrostoma variable</i> Jakowlew, 1870		+
13. Белоперый пескарь – <i>Romanogobio albipinnatus</i> (Lukasch, 1933)		+
14. Вырезуб – <i>Rutilus frisii frisii</i> (Nordman, 1840)	+	+
15. Рыбец – <i>Vimba vimba</i> (Linnaeus, 1758) *		+
16. Обыкновенный подкаменщик – <i>Cottus gobio</i> Linnaeus, 1758	+	+
Всего видов	9	16

Примечание. \* – в Красную книгу области включены популяции рыба малых рек Донского бассейна.

Последствия существенного изменения гидрологического режима рек области носят пролонгированный характер. Процесс формирования ихтиофауны региона незавершен: следует ожидать дальнейшего изменения состава рыбного населения, как от самопроизвольного вселения, рыболовных работ, так и вследствие выпадения ныне обитающих видов.

## Список литературы

1. Шацуловский В. А., Мосияш С. С. Формирование биологических ресурсов Волгоградского водохранилища в ходе сукцессии его экосистемы. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2010. 250 с.
2. Шацуловский В. А., Ермолин В. П. Трансформация структуры ихтиоценоза р. Волги в экосистеме Волго-





- градского водохранилища // Поволж. экол. журн. 2005. № 2. С. 185–190.
3. *Malinina Yu. A.* The trend of biological invasions in zooplankton of the Volgograd reservoir // Invasion of alien species in Holarctic : the material of the III Intern. Symp. Borok, 2010. P. 20–27.
  4. *Яковлева А. Н.* Формирование запасов рыб Волгоградского водохранилища в первые годы его существования (1959–1961 гг.) // Тр. Саратов. отд-ния ГосНИОРХ. 1962. Т. 7. С. 74–109.
  5. *Небольсина Т. К.* Экосистема Волгоградского водохранилища и пути создания рационального рыбного хозяйства : дис. ... д-ра биол. наук. Саратов. 1980. 367 с.
  6. *Кожевников Г. П.* Промысловые рыбы Волжско-Камских водохранилищ // Изв. ГосНИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. 1978. Т. 138. С. 30–44.
  7. *Правдин И. Ф.* Руководство по изучению рыб (преимущественно пресноводных). М. : Пищ. пром-сть, 1966. 376 с.
  8. *Расс Т. С., Казанова И. И.* Методическое руководство по сбору личинок и мальков рыб. М. : Пищ. пром-сть, 1966. 42 с.
  9. *Пахоруков А. М.* Изучение распределения рыб в водохранилищах и озерах. М. : Наука, 1980. 64 с.
  10. Методические указания по оценке численности рыб в пресноводных водоемах. М. : ВНИИПРХ, 1990. 51 с.
  11. *Берг Л. С.* Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Ч. 1. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1948. С. 3–466.
  12. *Берг Л. С.* Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Ч. 2. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. С. 469–925.
  13. *Берг Л. С.* Рыбы пресных вод СССР и сопредельных стран. Ч. 3. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1949. С. 930–1370.
  14. *Коблицкая А. Ф.* Определение молоди пресноводных рыб. М. : Легк. и пищ. пром-сть, 1981. 208 с.
  15. Аннотированный каталог круглоротых и рыб континентальных вод России. М. : Наука, 1998. 220 с.
  16. Атлас пресноводных рыб России. М. : Наука, 2002. Т. I. 379 с.
  17. *Богутская Н. Г., Насека А. М.* Каталог бесчелюстных и рыб пресных и солоноватых вод России с номенклатурными и таксономическим комментариями. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2004. 389 с.
  18. *Богутская Н. Г., Кияшко П. В., Насека А. М., Орлова М. И.* Определитель рыб и беспозвоночных Каспийского моря. Т. 1. Рыбы и моллюски. СПб. ; М. : Т-во науч. изд. КМК, 2013. 543 с.
  19. *Дюжиков А. Т.* Систематика и экология сельди-черноспинки : дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 1955. 253 с.
  20. *Яковлева А. Н.* Характеристика запасов р. Волга в зоне Сталинградского водохранилища // Тр. Саратов. отд-ния ГосНИОРХ. 1960. Т. 6. С. 5–37.
  21. *Морозов В. А.* Рыбное хозяйство Саратовской области и перспективы его развития в связи с зарыблением прудов и водоемов // Учен. зап. СГУ. 1950. Т. XXVI. С. 3–36.
  22. *Дюжиков А. Т.* Результаты трехлетних наблюдений за рыбами в нижнем бьефе Волжской ГЭС им. В. И. Ленина // Вопросы ихтиологии. 1961. Т. 1, вып. 1. С. 69–78.
  23. *Шашуловский В. А., Ермолин В. П.* Состав ихтиофауны Волгоградского водохранилища // Вопросы ихтиологии. 2005. Т. 45, № 3. С. 324–330.
  24. *Шилов В. И., Хазов Ю. К.* Размножение осетровых в Саратовском и Волгоградском водохранилищах // Тр. Саратов. отд-ния ГосНИОРХ. 1971. Т. 11. С. 52–70.
  25. *Шашуловский В. А., Хандожко Г. А.* О сохранении естественных популяций стерляди и развитии осетроводства на территории Саратовской области // Состояние популяций стерляди в водоемах России и пути их стабилизации : сб. ст. М. : ФА по рыболовству, 2004. С. 174–180.
  26. *Шашуловский В. А., Ланге З. Е., Петров В. Н., Руденко-Травин В. Б.* О появлении в Волгоградском водохранилище ротана-головешки // Фундаментальные и прикладные аспекты функционирования водных экосистем. Саратов : Изд-во. Саратов. ун-та, 2001. С. 187–189.
  27. *Гавлена Ф. К.* Черноморская пухлощекая игла-рыба *Syngnathus nigrolineatus* Eichwald – новый элемент ихтиофауны волжских водохранилищ // Вопросы ихтиологии. 1974. Т. 14, вып. 5. С. 919–920.
  28. *Ермолин В. П.* Состав ихтиофауны Саратовского водохранилища // Вопросы ихтиологии. 2010. Т. 50, № 2. С. 211–215.
  29. *Браценюк Г. Н.* Распределение рыб Саратовского водохранилища // Тр. Саратов. отд-ния ГосНИОРХ. 1973. Т. XII. С. 116–141.
  30. *Ермолин В. П.* Черноморская игла (*Syngnathus abaster*, Syngnathidae) Волгоградского водохранилища // Бассейн Волги в XXI веке : структура и функционирование экосистем водохранилищ : сб. материалов докл. участ. Всерос. конф. (Борок, 2012) / Ин-т биологии внутренних вод им. И. Д. Папанина РАН. Ижевск : Издатель Пермьяков С. А., 2012. С. 72–75.
  31. *Boldyrev V. S., Bogutskaya N. G.* A description of two new species of tadpole-gobies (Teleostei : Gobiidae : Benthophilus) // Zoosystematica Rossica. 2004. Vol. 13 (1). P. 129–135.
  32. *Легкодимова З. И., Сильникова Г. В.* Выращивание посадочного материала рыб дальневосточного комплекса и вселение их в Волгоградское водохранилище // Тр. Саратов. отд-ния ГосНИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. 1977. Т. XV. С. 62–67.
  33. *Легкодимова З. И., Сильникова Г. В.* Результаты зарыбления Волгоградского водохранилища растительноядными рыбами // Сб. науч. тр. ГосНИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. 1987. Вып. 268. С. 91–96.
  34. *Загора Л. П.* Мелиоративно-акклиматизационные работы как основа повышения рыбопродуктивности Волгоградского водохранилища. // Сб. науч. тр. ГосНИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. 1995. Вып. 315. С. 61–76.
  35. *Евланов И. А., Козловский С. В., Антонов П. И.* Кадастр рыб Самарской области. Тольятти : ИЭВБ РАН, 1998. 222 с.



36. Щукин Г. П. Использование мелководных заливов Куйбышевского водохранилища для однолетнего выращивания рыб // Тр. Татар. отд.-ния ГосНИИ озер. и реч. рыб. хоз-ва. 1972. Вып. 12. С. 240–266.
37. Легкодимова Э. И., Масликов В. П., Сильникова Г. В. Первый положительный опыт получения потомства веслоноса, выращенного в прудах IV рыболовной зоны // Рыбоводство и рыбное хозяйство. 2017. № 5–6. С. 43–48.
38. Красная книга Саратовской области : Грибы. Лишайники. Растения. Животные. Саратов : Изд-во Торг.-пром. палаты Саратов. обл., 2006. 528 с.
39. Красная книга Российской Федерации. Животные. М. : Астрель, 2001. 908 с.

**Retrospective Analysis and the Current State of the Fauna of the Cyclostomes and Bone Fishes of the Saratov Region**

**V. A. Shashulovskii, G. V. Shlyakhtin, V. P. Ermolin, Yu. A. Malinina**

Vladimir A. Shashulovskii, ORCID 0000-0002-4616-046X, FSBSI «GosNIORH» Saratov Department, 52, Chernyshevskaya Str., Saratov, 410002, Russia, gosniorh@mail.ru

Gennady V. Shlyakhtin, ORCID 0000-0002-6005-5340, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, biofac@sgu.ru

Vladimir P. Ermolin, ORCID 0000-0002-9971-8324, FSBSI «GosNIORH» Saratov Department, 52, Chernyshevskaya Str., Saratov, 410002, Russia, gosniorh@mail.ru

Yuliya A. Malinina, ORCID 0000-0002-8091-1431, FSBSI «GosNIORH» Saratov Department, 52, Chernyshevskaya Str., Saratov, 410002, Russia, MJul@rambler.ru

Dynamics and current state of cyclostomes and fish fauna of Saratov region is analyzed, on the basis of modern field research, collectible information and literature data. As a result of regulation of large and small rivers of the region, a significant restructuring of their ichthyocenoses took place. The overall index of changes in the species composition of the ichthyofauna was 49%, the final list (at the end of the observations) was 42%, and the index of intrapopulation changes was 51%. The current list of cyclostomes and fish of the Saratov region contains 2 species of cyclostomes and 70 species of bone fish belonging to 14 orders, 22 families.

**Key words:** fishes, ichthyofauna, retrospective analysis, current state, Saratov region.

**Образец для цитирования:**

Шашуловский В. А., Шляхтин Г. В., Ермолин В. П., Малинина Ю. А. Ретроспективный анализ и современное состояние фауны круглоротых и костных рыб Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 103–114. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-103-114.

**Cite this article as:**

Shashulovskii V. A., Shlyakhtin G. V., Ermolin V. P., Malinina Yu. A. Retrospective Analysis and the Current State of the Fauna of the Cyclostomes and Bone Fishes of the Saratov Region. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 103–114 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-103-114.



## ЭКОЛОГИЯ

УДК 574.34

### ЭКОЛОГО-ФИТОЦЕНОТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СООБЩЕСТВ С *DELPHINIUM PUBIFLORUM*

И. В. Шилова, А. С. Кашин, Н. Н. Ермолаева, А. В. Богослов

Шилова Ирина Васильевна, кандидат биологических наук, ведущий биолог, УНЦ «Ботанический сад», Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, schiva1952@yandex.ru

Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор кафедры генетики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kashinas2@yandex.ru

Ермолаева Наталия Николаевна, ведущий биолог, УНЦ «Ботанический сад», Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dike08@rambler.ru

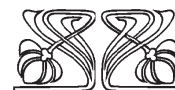
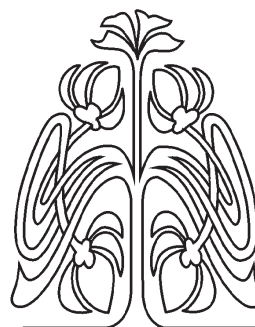
Богослов Артём Валерьевич, ведущий биолог, УНЦ «Ботанический сад», Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dandelioncave@mail.ru

Изучены три сообщества с *Delphinium pubiflorum* из различных районов Саратовской области, произрастающие на склонах, обращённых к югу или юго-востоку, или у их подножия. Почвы под сообществами чернозёмные или чернозёмовидные на карбонатах, довольно богатые или богатые. Увлажнение за счёт атмосферных осадков, лугово-степное, умеренно переменное. Сильного антропогенного влияния на сообщества нет из-за достаточной удалённости и труднодоступности местообитаний. Площадь, занимаемая сообществами, не превышает 400 м<sup>2</sup>. Общее проективное покрытие достигает 90–100%. Сообщества довольно богаты и относительно выровнены по видовому составу. Число видов колеблется от 48 до 72, причём наименьшим числом отличается самое малое по площади сообщество из Красноармейского р-на. В разные годы в одном и том же сообществе было зарегистрировано разное число видов. Также менялось и их обилие, что отразилось на составе доминантов и содоминантов. Деревья присутствуют в единичных экземплярах, это *Quercus robur*, *Malus domestica*, подрост *Pinus sylvestris*. В кустарниковом ярусе чаще доминируют *Acer tataricum*, *Cerasus fruticosa*, реже – *Amygdalus nana* или *Prunus spinosa*. В травяном ярусе наиболее обычные доминанты – *Elytrigia repens*, *Vicia tenuifolia*, *Delphinium pubiflorum*. Коэффициент общности ( $K_o$ ) составил в сообществе из Красноармейского района 68.42%, в сообществе из Татищевского района – 47.22%, в сообществе из Хвалынского района – 43.96%.  $K_o$  между сообществами из разных р-нов Саратовской области был около 30%. По-видимому, на состав сообществ географические отличия в пределах Саратовской области влияют незначительно и не превосходят погодические колебания численности видов, вызванные разницей погодных условий. В описанных популяциях у *Delphinium pubiflorum* наблюдался полиморфизм по окраске цветков, наиболее выраженный в популяции из Татищевского р-на.

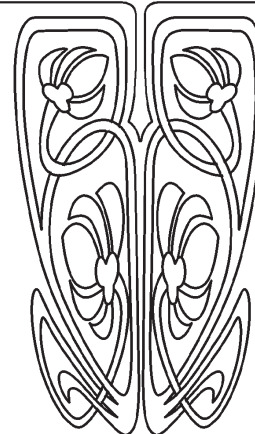
**Ключевые слова:** Ranunculaceae, *Delphinium pubiflorum*, ценопопуляция, эколого-фитоценотическая характеристика.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-115-121

Живокость пушистоцветковая (*Delphinium pubiflorum* (DC.) Turcz.) является очень редким на территории Саратовской области видом, эндемиком Нижнего Поволжья [1–3].



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





Цель работы – дать эколого-фитоценологическую характеристику трём ценопопуляциям (ЦП) *D. pubiflorum* на территории Саратовской области.

### Материал и методы

В вегетационные периоды с 2013 по 2016 г. были изучены три ЦП *D. pubiflorum*: в окрестностях с. Каменка Красноармейского р-на (ЦП 1), д. Ильиновка Татищевского р-на (ЦП 2) и с. Акатная Маза Хвалынского р-на (ЦП 3) Саратовской обл. При этом с 2013 по 2016 г. изучалась лишь ЦП 2, две другие ЦП исследованы в 2015 и 2016 гг.

В каждой ЦП закладывали пробную площадку. В ЦП 1 исследования проведены на всей площади, занятой ценопопуляцией и составляющей 50 м<sup>2</sup>; в ЦП 2 в 2013 г. – на пробной площади 100 м<sup>2</sup>, а в остальные годы – на всей ее площади (400 м<sup>2</sup>); в ЦП 3 – на площади 300 м<sup>2</sup>. Проводили фитоценологическое описание участка. Для каждого вида обилие оценивалось по шкале О. Друде, при этом учитывались средние наименьшие расстояния между растениями по рекомендациям А. А. Уранова [4]. Кроме того, определялось проективное покрытие в процентах. Оценка местообитаний по растительному покрову проведена В. И. Гориним с использованием экологических шкал [5, 6] по оригинальной компьютерной программе. В сообществах *D. pubiflorum* выпас не ведётся, воздействие диких животных (тропы, порои) и антропогенное (выламывание цветоносов) оценивали в баллах: 0 – отсутствует, 1 – слабое (тропа), 2 – умеренное (отторжение цветоносов), 3 – сильное (подрыты особи) воздействие. Для оценки видового разнообразия несколькими методами рассчитаны соответствующие индексы [7]. Флористическое сходство сообществ определено с помощью коэффициента Жаккара [8].

Видовые названия растений даны по «Флоре...» П. Ф. Маевского [9].

### Результаты и их обсуждение

Все исследованные нами сообщества с *D. pubiflorum* являются экотонными и представляют собой более или менее густые заросли кустарников нескольких видов с довольно разнообразным травяным покровом. Характеристика сообществ приведена в табл. 1.

**Дельфиниумово-кленово-терновниковое сообщество (*Prunus spinosa* + *Acer tataricum* – *Delphinium pubiflorum*)** произрастает в Красноармейском р-не, в окр. с. Каменка на склоне холма юго-восточной экспозиции. Представляет собой заросль кустарников на опушке

разреженной дубравы площадью около 50 м<sup>2</sup>. В 100–200 м к северу и к югу от данной заросли произрастает ещё несколько особей *Delphinium pubiflorum*. Почва чернозёмная, довольно богатая, на карбонатной подложке. Увлажнение осуществляется посредством атмосферных осадков, лугово-степное, умеренно переменное. Отмечено слабое влияние на сообщество, поскольку данное местообитание достаточно удалено от населённых пунктов. Лишь в 2016 г. через заросль была проложена тропа, видимо, дикими животными.

Общее проективное покрытие (ПП) достигает 100% и включает 48 видов растений. Из деревьев здесь произрастают один экземпляр *Quercus robur* с ПП 10 %, единично (sol) *Rhamnus cathartica*; из кустарников – очень обильно (soc) *Prunus spinosa*, несколько экземпляров *Acer tataricum* с ПП до 20 % и *Euonymus verrucosa* с ПП до 10 %. Среди трав рассеянно встречаются *Delphinium pubiflorum* (ПП – от 20 до 30 % в разные годы), *Melampyrum arvense* (ПП – 10 %); от рассеянного (sp) до довольно обильного (cop<sub>1</sub>) в разные годы разрастается *Vicia tenuifolia* (ПП – от 10 до 30 %); от единичного (sol) до рассеянного – *Nepeta pannonica*, *Salvia nemorosa*, *Calamagrostis epigeios*, *Poa angustifolia*, *Elytrigia repens*, *Thalictrum minus*, *Vincetoxicum hirsutinaria*, *Convallaria majalis*. Прочие виды единичны. Популяция дельфиниума – с синими и фиолетовыми цветками.

**Разнотравно-злаково-кустарниковое (*Acer tataricum* + *Cerasus fruticosa* + *Amygdalus nana* – *Elytrigia repens* + *Delphinium pubiflorum* + *Melica altissima* + *Vicia tenuifolia*) сообщество** находится в Татищевском р-не, в окр. д. Ильиновка, в устье балочки между выступами водораздела, занимая площадь около 400 м<sup>2</sup>. Восточнее описанного сообщества примерно в 50 м произрастает группа из десятка особей, в 400 м также в устье одной из балочек – ещё группа примерно из 40 особей. Экспозиция южная с небольшим уклоном. Почва чернозёмовидная на карбонатах, довольно богатая. Увлажнение за счёт атмосферных осадков, лугово-степное, умеренно переменное. Влияние на сообщество слабое, что объясняется труднодоступностью данного местообитания. В 2013 г. обнаружены следы давнего пожара. В 2014 г. было отмечено массовое изъятие соцветий *Delphinium pubiflorum*, а оставшиеся соцветия были сильно повреждены насекомыми, что сказалось в конечном итоге на семенной продуктивности живокости [10]. По сообществу проходит кабанья тропа, в 2015 г. отмечены порои кабанов, в том числе под кустами *D. pubiflorum*, в 2016 г. – порои и лежище кабанов.



Таблица 1

Характеристика сообществ с *D. pubiflorum*

ЦП	Местоположение	Год	Общее проективное покрытие, %	Число видов в сообществе	Доминанты сообществ с <i>D. pubiflorum</i>	По растительному покрову			Наблюдаемые негативные факторы	Оценка в баллах*
						Тип почв; богатство-засоление	Увлажнение	Пастбищная дигрессия		
ЦП 1	Красноармейский р-н, окр. с. Каменка	2015	100	48	<i>Prunus spinosa</i> , <i>Acer tataricum</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i> , <i>Vicia tenuifolia</i>				Нет	0
		2016	100	48	<i>Prunus spinosa</i> , <i>Acer tataricum</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i>				Тропа животных	1
ЦП 2	Татищевский р-н, окр. д. Ильиновка	2013	100	52	<i>Cerasus fruticosa</i> , <i>Elytrigia repens</i> , <i>Vicia tenuifolia</i> , <i>Melica altissima</i>		Лугово-степное, умеренно переменное		Следы пожара	1
		2014	95	67	<i>Acer tataricum</i> , <i>Cerasus fruticosa</i> , <i>Amygdalus nana</i> , <i>Elytrigia repens</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i> , <i>Vicia tenuifolia</i>	Довольно богатая		Слабое влияние выпаса	Следы давнего пожара, срезаны соцветия; холмики слепыша, бутоны погрызены, объедены насекомыми	2
		2015	100	55	<i>Acer tataricum</i> , <i>Cerasus fruticosa</i> , <i>Amygdalus nana</i> , <i>Elytrigia repens</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i> , <i>Vicia tenuifolia</i> , <i>Salvia tesquicola</i>		Сухолуговое, умеренно переменное		Следы давнего пожара, холмики слепыша, порои кабанов	3
ЦП 3	Хвалынский р-н, окр. с. Акатная Маза	2015	90	64	<i>Cerasus fruticosa</i> , <i>Calamagrostis epigeios</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i> , <i>Brachypodium pinnatum</i>		Лугово-степное, умеренно переменное		Следы давнего пожара, тропы, порои, лежбище кабанов	3
		2016	100	72	<i>Cerasus fruticosa</i> , <i>Elytrigia repens</i> , <i>Delphinium pubiflorum</i> , <i>Poa angustifolia</i> , <i>Fragaria viridis</i> , <i>Geranium sanguineum</i>	Богатая	Лугово-степное, умеренно переменное	Слабое влияние выпаса	Тропа, порои кабанов	1

Примечание. \* В сообществах *D. pubiflorum* выпас не ведётся, воздействие диких животных (тропы, порои) и антропогенное (выламывание цветоносов) оценивали в баллах: 0 – отсутствует, 1 – слабое (тропа), 2 – умеренное (отгоржение цветоносов), 3 – сильное (подгрыз особи) воздействие.



Общее ПП достигало 95–100 %. При этом усыхание, изреживание и снижение высоты травяного покрова происходило в весьма неблагоприятном для сообщества 2014 г., отличавшемся дефицитом влаги в весенний период [10]. В сообществе в разные годы отмечалось от 52 до 67 видов растений. От древесного яруса осталось несколько сгоревших стволов *Quercus robur* и его единичный подрост. Кустарниковый ярус разнообразен. С ПП до 10 % встречаются: рассеянно – *Acer tataricum*, куртинками – *Amygdalus nana*, *Cerasus fruticosa*. Единично отмечены: *Euonymus verrucosa*, *Lonicera tatarica*, *Rhamnus cathartica*, *Malus domestica*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Ulmus glabra*. В 2013 г. из-за меньшего размера пробной площадки ряд видов кустарников в описание не попал. В травяном ярусе доминирует *Elytrigia repens* с изменением ПП от 50 до 90 % в разные годы. Содоминантами (ПП – от 10 до 30 % в разные годы) выступают *Vicia tenuifolia*, *Delphinium pubiflorum*, *Melica altissima*. Рассеянно (ПП – до 10 %) произрастают *Salvia nemorosa*, *Thalictrum minus*, *Carex praecox*, *Poa angustifolia*, *Falcaria vulgaris*. В отдельные годы с обилием от единичного до рассеянного и ПП от 1 до 10% разрастаются *Origanum vulgare*, *Ballota nigra*, *Phlomis tuberosa*, *Euphorbia semivillosa*, *Campanula bononiensis*, *Fragaria viridis*, *Galium aparine*, *Paeonia tenuifolia*, *Silene pratensis*, *Bromopsis inermis*, *B. riparia*. Остальные виды малочисленны. Популяция дельфиниума – с голубыми, синими, фиолетовыми и белыми цветками.

**Разнотравно-злаково-кустарниковое (Cerasus fruticosa – Calamagrostis epigeios + Elytrigia repens + Poa angustifolia + Delphinium pubiflorum + Fragaria viridis + Geranium sanguineum) сообщество** описано в Хвалынском р-не, окр. с. Акатная Маза. Оно полосой, шириной до 6 м и длиной около 50 м, тянется вдоль подножия склона, имеющего слабый уклон к югу. Примерно в 100 м севернее описанного сообщества в зарослях кустарников произрастает менее 20 особей *Delphinium pubiflorum*. Кроме того, в прилегающих с юга и востока со-

сновых посадках встречается небольшое число единичных особей изучаемого вида живокости. Почва чернозёмовидная на карбонатах, богатая. Отмечается умеренная аллювиальность за счёт смыва с относительно крутого склона. Увлажнение обеспечивается атмосферными осадками, лугово-степное, умеренно переменное. Влияние на сообщество слабое благодаря удалённости от населённого пункта. По сообществу проходит тропа, проделанная животными, в 2015 г. отмечались порою кабанов.

Общее ПП – от 90 до 100%. В сообществе в разные годы отмечено от 64 до 72 видов растений. Из древесного яруса здесь растёт старое дерево *Malus domestica*, а по краю – пять молодых экземпляров *Pinus sylvestris*, высевшихся из прилегающих сосновых посадок. В кустарниковом ярусе рассеянно, с ПП до 30% произрастает *Cerasus fruticosa*; встречаются единичные экземпляры *Chamaecytisus ruthenicus*; рассеянно – полукустарник *Genista tinctoria*. В травянистом ярусе довольно обилён (ПП – от 30 до 50%) *Delphinium pubiflorum*. Меняется по годам обилие от рассеянного до очень обильного (ПП – от 10 до 75%) *Calamagrostis epigeios*, до обильного (ПП - от 10 до 50%) – *Elytrigia repens* и *Poa angustifolia*, от рассеянного до довольно обильного (ПП – от 10 до 30%) – *Fragaria viridis*, *Agrimonia eupatoria*, *Geranium sanguineum*, *Brachipodium pinnatum*, *Melampyrum arvense*, *Lavatera thuringiaca*; от единичного до рассеянного (ПП – от 1 до 10%) – *Vicia cracca*, *Inula salicina*, *Euphorbia semivillosa*, *Achillea setacea*, *Sonchus arvensis*, *Sanguisorba officinalis*, *Galium triandrum*, *Origanum vulgare*, *Carex praecox*, *Crepis pannonica*, *Campanula bononiensis*. Прочие виды встречаются единичными экземплярами. Окраска цветков дельфиниума в данной популяции – сине-фиолетовых оттенков, единичные особи – с бледно-лиловыми цветками.

О видовом разнообразии описанных сообществ можно судить по индексам разнообразия (выравненности), вычисленным несколькими способами [7] (табл. 2).

Таблица 2

Индексы разнообразия в сообществах с *Delphinium pubiflorum*

Условные обозначения ЦП	Число видов в описании в 2016 г.	Индекс разнообразия Шеннона, $H'$ , в 2016 г.	Мера разнообразия Бергера–Паркера, $1/d$				Мера (индекс) выровненности Пиелу, $E$ , в 2016 г.
			2013 г.	2014 г.	2015 г.	2016 г.	
ЦП 1	48	3.35	–	–	9.14	3.87	0.86
ЦП 2	54	3.66	5.86	5.05	7.03	7.28	0.92
ЦП 3	72	3.78	–	–	5.08	11.78	0.88



Индекс Шеннона основан на формуле энтропии, при этом максимум энтропии ( $H_{max} = \log_2 S$ ) соответствует наибольшей неопределённости или равенству вероятностей всех возможностей, т.е. равному участию всех видов сообщества ( $S$ ). На практике  $H_{max}$  изменяется от 3.32 для 10 таксонов до 6.64 для 100 таксонов [11]. В нашем случае (см. табл. 2) при числе видов, попадающем в диапазон от 10 до 100, индекс Шеннона, хотя и смещён в сторону меньшего значения  $H_{max}$ , но всё же выше него, что свидетельствует о значительной выравненности структуры сообществ.

В случаях, когда сообщества различаются по числу видов, принято определять относительную энтропию ( $E = H / H_{max}$ ), соответствующую индексу выравненности экологических сообществ Пиелу [11].  $E$  меняется от 0 до 1.0, причём 1.0 соответствует ситуации равного обилия всех видов. Описанные нами сообщества довольно выравнены по видовому составу, поскольку  $E$  в них составила 0.86–0.92 (см. табл. 2).

Мера разнообразия, рассчитанная как величина, обратная индексу доминирования ( $d$ ) Бергера–Паркера, в сообществах *D. pubiflorum* менялась 3.87 до 11.78, как в разных сообществах, так и в одном и том же, но в разные годы (см. табл. 2). Интересно отметить, что в 2013 и 2014 гг. в ЦП 2 число доминантов и содоминан-

тов достигало четырёх-шести соответственно, а мера разнообразия была низкой (табл. 1 и 2). В 2013 г. это, вероятно, связано с тем, что пробная площадка была меньшей (100 м<sup>2</sup>) по сравнению с последующими годами (400 м<sup>2</sup>), и в описание попали не все виды сообщества. Но в 2014 г. более низкое разнообразие (несмотря на самое большое число видов, отмеченное в данном сообществе за период 2013–2016 гг.), скорее всего, было вызвано ухудшением условий произрастания [10]. Как свидетельствуют данные других исследователей, выравненность чаще всего ниже в деградирующих сообществах [11]. В 2015 и 2016 гг. в ЦП 2, при улучшении условий, разнообразие увеличилось (выросла мера разнообразия), что сопровождалось увеличением числа доминантов и содоминантов до семи.

Рассчитанный  $K_o$  (табл. 3) показал, что даже в одном и том же сообществе в разные годы видовой состав сильно менялся. Наибольшие изменения видового состава претерпели ЦП 3: в 2015 и 2016 гг. в ней обнаружено только 43.96% одних и тех же видов. Значительные изменения в видовом составе произошли в ЦП 2 с 2013 по 2016 г.:  $K_o$  составил 47.22%, хотя в течение этого периода общность видового состава превышала 50%. Наиболее стабильным видовой состав был в ЦП 1, но и там  $K_o$  не достиг 70%.

Таблица 3

Коэффициент Жаккара ( $K_o$ ) для сообществ с *D. pubiflorum*, %

Ценопопуляция	Год	ЦП 1		ЦП 2				ЦП 3	
		2015	2016	2013	2014	2015	2016	2015	2016
ЦП 1	2015	–	68.42	–	–	–	–	–	–
	2016	68.42	–	–	–	–	34.21	–	26.32
ЦП 2	2013	–	–	–	50.65	55.07	47.22	–	–
	2014	–	–	50.65	–	56.58	53.25	–	–
	2015	–	–	55.07	56.58	–	53.52	–	–
	2016	–	34.21	47.22	53.25	53.52	–	–	26.00
ЦП 3	2015	–	–	–	–	–	–	–	43.96
	2016	–	26.32	–	–	–	26.00	43.96	–

Видовое сходство между разными сообществами невелико: несколько выше 30 % между ЦП 1 и ЦП 2, ниже 30 % – между ЦП 3 и остальными.

### Заключение

Изученные сообщества с *Delphinium pubiflorum* произрастают на склонах, обращённых к югу или юго-востоку, или у подножия этих

склонов. Почвы под сообществами чернозёмные или чернозёмовидные на карбонатах. Как показал анализ местообитаний по растительному покрову, почвы довольно богатые или богатые. Увлажнение, происходящее за счёт атмосферных осадков, лугово-степное, умеренно переменное. Площадь, занимаемая сообществами, не превышает 400 м<sup>2</sup>. Общее проективное покрытие достигает 90–100 %. Обилие видов менялось по



годам, что отразилось на составе доминантов и содоминантов. Деревья присутствуют в единичных экземплярах: *Quercus robur*, *Malus domestica*, подрост *Pinus sylvestris*. В кустарниковом ярусе чаще доминируют *Acer tataricum*, *Cerasus fruticosa*, реже – *Amygdalus nana* или *Prunus spinosa*. В травяном ярусе наиболее обычные доминанты – *Elytrigia repens*, *Vicia tenuifolia*, *Delphinium pubiflorum*. Сообщества довольно богаты и относительно выравнены по видовому составу. В разных сообществах число видов составляло от 48 до 72, причём наименьшим числом отличается самое малое по площади сообщество из Красноармейского района. В разные годы в одном и том же сообществе было зарегистрировано разное число видов. Это выразилось в изменении коэффициента общности ( $K_o$ ), составлявшего в ЦП 1 за 2015–2016 гг. 68.42%, в ЦП 2 за период 2013–2016 – 47.22%, в ЦП 3 за 2015–2016 гг. 43.96%.  $K_o$  между сообществами из разных районов Саратовской области чуть менее или более 30%. По-видимому, на состав сообществ географические отличия в пределах Саратовской области влияют ненамного больше, чем погодические колебания численности видов, вызванные разницей погодных условий.

В описанных популяциях *Delphinium pubiflorum* наблюдался полиморфизм по окраске цветков (белая, бледно-лиловая, голубая, синяя, фиолетовая), наиболее выраженный в популяции из Татищевского района.

Сильного антропогенного влияния на сообщества не отмечено из-за достаточной удалённости и труднодоступности местообитаний изученных сообществ.

#### Список литературы

1. Цвелёв Н. Н. Род 10. Живокость – *Delphinium* // Флора Восточной Европы. Т. 10. СПб. : Мир и семья; СПХФА, 2001. С. 66–74.
2. Архипова Е. А., Болдырев В. А., Буланая М. В., Буланый Ю. И., Гребенюк С. И., Давиденко О. Н., Давиденко Т. Н., Костецкий О. В., Лаврентьев М. В., Маевский В. В., Невский С. А., Панин А. В., Решетникова Т. Б., Седова О. В., Степанов М. В., Стуков В. И., Худякова Л. П., Шевченко Е. Н., Шилова И. В. Виды цветковых растений, рекомендуемые для внесения в третье издание Красной книги Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 3. С. 303–309.
3. Шилова И. В., Петрова Н. А., Ермолаева Н. Н., Кашин А. С., Архипова Е. А. О распространении видов рода *Delphinium* L. (Ranunculaceae) на территории Саратовской области // Бот. журн. 2016. Т. 101, № 7. С. 842–849.
4. Воронов А. Г. Геоботаника : учеб. пособие для ун-тов и пед. ин-тов. 2-е изд., испр. и доп. М. : Высш. шк., 1973. 384 с.
5. Раменский Л. Г., Цаценкин И. А., Чижиков О. Н., Антипин Н. А. Экологическая оценка кормовых угодий по растительному покрову. М. : Сельхозгиз, 1956. 472 с.
6. Горин В. И., Болдырев В. А. Расширение шкал Раменского. Дополнение шкал данными по экологии видов флоры Саратовской области. Saarbrücken, Deutschland : LAPLAMBERT Academic Publishing, 2013. 62 с.
7. Мэггаран Э. Экологическое разнообразие и его измерение. М. : Мир, 1992. 181 с.
8. Шмидт В. М. Математические методы в ботанике : учеб. пособие. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1984. 288 с.
9. Маевский П. Ф. Флора средней полосы европейской части России. 11-е изд. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2014. 635 с.
10. Ермолаева Н. Н., Шилова И. В., Кашин А. С., Петрова Н. А. Состояние ценопопуляции *Delphinium pubiflorum* (DC.) Turcz. ex Nuth из Татищевского района Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 3. С. 64–76.
11. Шутиков В. К., Розенберг Г. С. Оценка биоразнообразия : попытка формального обобщения // Структурный анализ экологических систем. Количественные методы экологии и гидробиологии / отв. ред. чл.-корр. РАН Г. С. Розенберг. Тольятти : СамНЦ РАН, 2005. С. 91–129.

#### Ecological and Phytocenological Characteristics of Associations of *Delphinium Pubiflorum*

I. V. Shilova, A. S. Kashin,  
N. N. Ermolaeva, A. V. Bogoslov

Irina V. Shilova, ORCID 0000-0002-9828-4229, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, schiva1952@yandex.ru

Aleksandr S. Kashin, ORCID 0000-0002-2342-2172, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kashinas2@yandex.ru

Natalia N. Ermolaeva, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, dike08@rambler.ru

Artem V. Bogoslov, ORCID 0000-0002-2248-1285, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, dandelioncave@mail.ru

The article presents the results of examining three associations of *Delphinium pubiflorum* from various raions of the Saratov region. The associations under study grow on the south facing or south-east facing slopes or on footslopes. Soils are chernozem or chernozem-like full of carbonates, fairly rich or rich. Precipitation is meadow-steppe, moderately variable. Associations are not ex-





posed to any significant anthropogenic impact due to the sufficient remoteness and inaccessibility of habitats. The area occupied by the associations does not exceed 400 m<sup>2</sup>. The total projective cover amounts to 90–100 %. The associations are quite rich and relatively even in terms of species composition. The number of species ranges from 48 to 72, and the most homogeneous association is the one in Krasnoarmeysky raion which also occupies the smallest territory. The number of species registered in one and the same association varies from one year to the next. Species proportion changes as well, and it is reflected in the composition of dominants and codominants. Trees are sporadic including *Quercus robur*, *Malus domestica*, *Pinus sylvestris* undergrowth. The shrub layer is most frequently dominated by *Acer tataricum*, *Cerasus fruticosa*, less frequently by *Amygdalus nana* or *Prunus spinosa*.

The grass layer is most commonly dominated by *Elytrigia repens*, *Vicia tenuifolia*, *Delphinium pubiflorum*. Similarity coefficients ( $K_0$ ) are the following: 68.42 % for the association in Krasnoarmeysky raion, 47.22 % for the association in Tatishchevsky raion, 43.96 % for the association in Khvalynsky raion. The coefficient of similarity between the associations in various raions of Saratov oblast approximates 30 %. Geographical location is not likely to have any dramatic impact on associations' composition, and its impact on species abundance does not exceed the impact of year-to-year changes of weather patterns. The described *Delphinium pubiflorum* populations are subject to flower color polymorphism which is most prominent in populations of Tatishchevsky raion.

**Key words:** Ranunculaceae, *Delphinium pubiflorum*, cenopopulation, ecological and phytocenological characteristics.

---

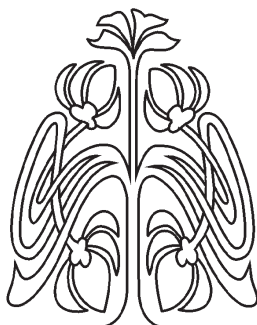
**Образец для цитирования:**

Шилова И. В., Кашин А. С., Ермолаева Н. Н., Богослов А. В. Эколого-фитоценологическая характеристика сообществ с *Delphinium pubiflorum* // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 115–121. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-115-121.

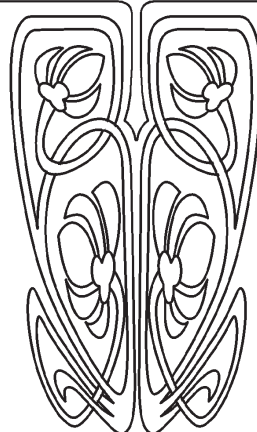
**Cite this article as:**

Shilova I. V., Kashin A. S., Ermolaeva N. N., Bogoslov A. V. Ecological and Phytocenological Characteristics of Associations of *Delphinium pubiflorum*. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 115–121 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-115-121.

---



**ПОДПИСКА**



**Подписка на II полугодие 2018 года**

Индекс издания в объединенном каталоге  
«Пресса России» 36012, 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](http://www.akc.ru))

**Адрес издательства:**

410012, Саратов, Астраханская, 83;

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

**Факс:** +7 (845-2) 27-85-29

**E-mail:** [izvestiya@sgu.ru](mailto:izvestiya@sgu.ru)

**Адрес редколлегии серии:**

410012, Саратов, Астраханская, 83,

СГУ имени Н. Г. Чернышевского,  
биологический факультет

**Тел./факс:** +7 (845-2) 22-51-38

**E-mail:** [ichbe-sgu@yandex.ru](mailto:ichbe-sgu@yandex.ru)

**Website:** <http://ichbe.sgu.ru>