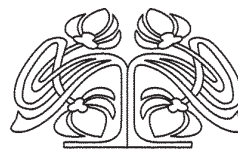




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

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 2

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Казими́рова К. О., Штыков С. Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном 126

Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение некоторых соединений лантаноидов с продуктами термической обработки крахмала 134

Комарова Н. И., Тараскин М. О., Аниськова Т. В. Особенности превращения *n*-гексана на катализаторе $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$ 140

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоемов: обзор англоязычной литературы за 2000–2017 гг. (часть 2) 145

Журавлева Ю. Ю., Малинкина О. Н., Гегель Н. О., Голядкина А. А., Шиповская А. Б. Физико-механические свойства кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе *L*- и *D*-аскорбата хитозана 154

Арабская М. А., Каземирова М. А., Смирнова Т. Д. Хроматографическое разделение некоторых триазинов методом ОФ ВЭЖХ 163

Биология

Сажнев А. С., Володченко А. Н., Трушов Д. А. Предварительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область) 170

Фокина Н. А., Урядова Г. Т., Карпунина Л. В. Влияние условий культивирования на продукцию экзополисахарида *Streptococcus thermophilus* 179

Волкова Ю. С. Новые виды многоножек (Myriapoda) в фауне Нижнего Поволжья 182

Прохорова Т. М., Степанов С. А. Влияние *Lr*-генов на особенности строения зерновки пшеницы 185

Павлова Н. С. Особенности питания муравьев рода *Formica* s. str. (Hymenoptera, Formicidae) лесных биотопов окрестностей г. Саратова 189

Урядова Г. Т., Фокина Н. А., Тяпкин А. Ю., Шорина Л. Н., Карпунина Л. В. Изучение влияния пленочных покрытий на основе экзополисахаридов молочнокислых бактерий на заживление ожогов у крыс 192

Белослудцев Е. А. Новые находки пауков (Arachnida: Aranei) на территории лесостепного Поволжья 196

Тухватуллина Л. А. Селекция хризантемы корейской в Южно-Уральском ботаническом саду 200

Нгун К. Т., Рагузина Д. А., Плешакова Е. В., Решетников М. В. Изучение микроорганизмов, окисляющих железо, для возможного использования в биотехнологии очистки воды 204

Тучина Е. С., Гвоздев Г. А., Кособудский И. Д. Изучение антибактериальных свойств покрытий на основе наночастиц металлов (Ag, Zn) в матрице диоксида кремния 211

Экология

Солдатова В. Ю., Шадрин Е. Г., Новгородова Д. Н. Биоиндикационная оценка качества среды административных округов г. Якутска по показателям флуктуирующей асимметрии и качества семян берёзы повислой *Betula pendula* Roth. 216

Дрозденко Т. В. Фитопланктон как индикатор экологического состояния водоема (на примере озера Барское, Псковская область) 225

Крюкова А. В., Абрамова Л. М. Влияние экологических факторов на изменчивость морфометрических параметров редкого вида *Iris pumila* L. 232

Лысенко Т. М., Иванова А. В., Архипова Е. А. Особенности флоры и растительности памятника природы «Синяя гора» (Саратовская область, Озинский район) 237

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 25.05.18.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 13,95 (15,0).

Тираж 500 экз. Заказ 59-Т.

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2018



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал публикует научные статьи по аналитической химии, органической химии, физической химии, биофизике, биохимии, биотехнологии (в том числе бионанотехнологии), ботанике, зоологии, микробиологии, экологии, энтомологии.

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

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

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

– текст статьи в электронном виде;

– два экземпляра подписанного Лицензионного договора на право использования научного произведения.

Структура подачи материала:

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

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

Требования к аннотации и библиографическому списку:

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

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

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

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

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

CONTENTS

Scientific Part

Chemistry

- Kazimirova K. O., Shtykov S. N.** Synthesis and Functionalization of Magnetite Magnetic Nanoparticles with Chitosan 126
- Dzharlagasova D. N., Zakharova T. V., Pozharov M. V.** Quantum-chemical Studies of Several Lanthanide Compounds with Products of Starch Thermal Decomposition 134
- Komarova N. I., Taraskin M. O., Aniskova T. V.** Features of the Reactions of n-hexane on the Catalyst NH₄(ZHM) 140
- 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 2) 145
- Zhuravleva Yu. Yu., Malinkina O. N., Gegel N. O., Golyadkina A. A., Shipovskaya A. B.** Physico-mechanical Properties of Silicon-chitosan-containing Glycerohydrogels Plates Based on Chitosan L- and D-ascorbates 154
- Arabskaya M. A., Kazemirova M. A., Smirnova T. D.** Chromatographic Separation of Some Triazines by HPLC 163

Biology

- Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Trushov D. A.** The Preliminary Data about Spring Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province) 170
- Fokina N. A., Uryadova G. T., Karpunina L. V.** The Influence of Culture Conditions on Production of Exopolysaccharide of *Streptococcus thermophilus* 179
- Volkova Ju. S.** New for a Fauna of the Lower Volga Species of Centipedes and Millipedes 182
- Prokhorova T. M., Stepanov S. A.** Influence of Lr-genes on Characteristics of Wheat Grain Structure 185
- Pavlova N. S.** Features Nutrition of Ants of *Formica* Genus (Hymenoptera, Formicidae) in the Forest Biotopes in the Vicinity of Saratov 189
- Uryadova G. T., Fokina N. A., Tyapkin A. Yu., Shorina L. N., Karpunina L. V.** Study of influence of Film Coatings on the Basis of Exopolysaccharides of Lactic Acid Bacteria on the Healing of Burns in Rats 192
- Belosludtsev E. A.** The New Finds of Spiders (Arachnida: Aranei) in the Volga Region Forest-steppe Zone 196
- Tukhvatullina L. A.** Selection of *Chrysanthemum coreanum* in the South-Ural Botanical Garden 200
- Ngun C. T., Ragusina D. A., Pleshakova E. V., Reshetnikov M. V.** A Study of Iron-oxidizing Microorganisms for Possible Use in Biotechnology of Water Purification 204
- Tuchina E. S., Gvozdev G. A., Kosobudskiy I. D.** The Study of Antibacterial Properties of Coatings Based on Metal (Ag, Zn) Nanoparticles in Silicon Dioxide Matrix 211

Ecology

- Soldatova V. Yu., Shadrina E. G., Novgorodova D. N.** Bioindication of Environmental Quality of the Yakutsk City Administrative Districts on the Basis of Leaf Fluctuating Asymmetry and Seed Quality of the Silver Birch *Betula pendula* Roth. 216
- Drozdhenko T. V.** Phytoplankton as the Indicator of the Ecological State of Water (on the Example of the Lake Barskoye, Pskov Region) 225
- Kryukova A. V., Abramova L. M.** The Influence of Ecological Factors on Variability of Morphometric Parameters of Rare Species *Iris pumila* L. 232
- Lysenko T. M., Ivanova A. V., Arkhipova E. A.** Particular Qualities of Flora and Vegetation Study of the Nature Monument «Blue Mountain» (Saratov Region, Ozinsky District) 237



**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)
Богатырев Владимир Александрович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Самара, Россия),
Горбунов Олег Григорьевич, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Горячева Ирина Юрьевна, доктор химических наук, доцент (Саратов, Россия)
Дыкман Лев Абрамович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Ерошенко Галина Александровна, доктор биологических наук, старший научный сотрудник (Саратов, Россия)
Захаров Владимир Михайлович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Москва, Россия)
Золотухин Вадим Викторович, доктор биологических наук, доцент (Ульяновск, Россия)
Кашин Александр Степанович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Коннова Светлана Анатольевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ и Республики Башкортостан (Уфа, Россия),
Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, доцент (Уфа, Россия)
Максимов Георгий Владимирович, доктор биологических наук, профессор (Москва, Россия)
Никитина Валентина Евгеньевна, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Опарин Михаил Львович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Позднякова Наталия Николаевна, доктор биологических наук (Саратов, Россия)
Ревин Виктор Васильевич, доктор биологических наук, профессор (Саранск, Россия)
Розенберг Геннадий Самуилович, доктор биологических наук, профессор, член-корреспондент РАН (Тольятти, 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)
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (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)

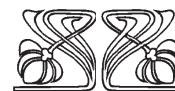
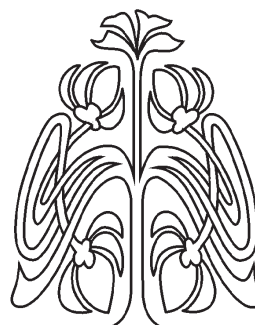
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

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

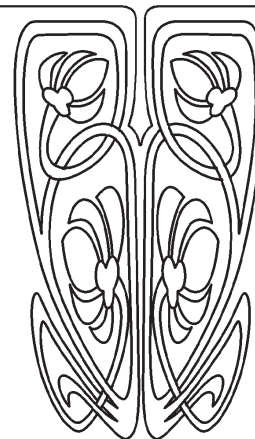
Members of the Editorial Board:

Vasili V. Anikin (Saratov, Russia)
Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)
Vladimir A. Bogatyrev (Saratov, Russia)
Ivan K. Garkushin (Samara, Russia)
Oleg G. Gorbunov (Moscow, Russia)
Irina Ju. Goryacheva (Saratov, Russia)
Lev A. Dykman (Saratov, Russia)
Galina A. Eroshenko (Saratov, Russia)
Vladimir M. Zacharov (Moscow, Russia)
Vadim V. Zolotuhin (Ulyanovsk, Russia)
Alexandr S. Kashin (Saratov, Russia)
Svetlana A. Konnova (Saratov, Russia)

Alexey Yu. Kulagin (Ufa, Russia)
Elena I. Kulish (Ufa, Russia)
Georgy V. Maksimov (Moscow, Russia)
Valentina E. Nikitina (Saratov, Russia)
Michail L. Oparin (Saratov, Russia)
Natalia N. Pozdnyakova (Saratov, Russia)
Viktor V. Revin (Saransk, Russia)
Gennady S. Rozenberg (Toliatty, Russia)
Anna B. Shipovskay (Saratov, Russia)
Sergey N. Shtykov (Saratov, Russia)
Sergey Ju. Shchyogolev (Saratov, Russia)
Olga I. Yudakova (Saratov, Russia)



**РЕДАКЦИОННАЯ
КОЛЛЕГИЯ**



ХИМИЯ

УДК 543.054

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА ХИТОЗАНОМ

К. О. Казиминова, С. Н. Штыков

Казиминова Ксения Олеговна, магистр кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kazimirova-ks@mail.ru

Штыков Сергей Николаевич, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shtykovsn@mail.ru

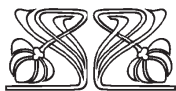
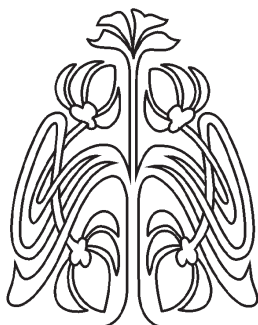
Описаны синтез магнитных наночастиц магнетита и методика функционализации их поверхности индивидуальными молекулами хитозана и молекулами хитозана, сшитыми глутаровым альдегидом в полимерную сетку. Методом просвечивающей микроскопии сравнили размеры исходных и модифицированных наночастиц после получения и во времени. Методом динамического рассеяния света охарактеризованы изменения дзета-потенциала указанных типов наночастиц. Изучено влияние на размер наночастиц магнетита и его дзета-потенциал концентрации раствора хитозана, времени и кислотности среды, выявлены оптимальные условия сорбции заряженных и нейтральных аналитов. Показаны преимущества функционализации наночастиц магнетита хитозаном, сшитым глутаровым альдегидом.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, магнетит, функционализация, хитозан, размер и дзета-потенциал наночастиц.

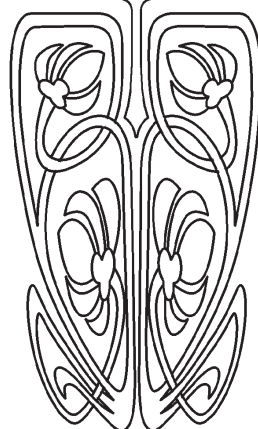
DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-126-133

Магнитные наночастицы (МНЧ) широко применяют в биологии, медицине, например в магниторезонансной терапии, гипертермии, для очистки и концентрирования биожидкостей, в частности клеток, ДНК, РНК, нуклеиновых кислот, пептидов [1–3], адресной доставки лекарств к пораженным органам [4, 5], в тераностике и детектировании раковых клеток [6, 7], очистке воды [8, 9], в качестве сорбентов металлов и неметаллов [10], органических соединений [11], в пробоподготовке [12] и других областях химического анализа [13, 14]. Для химического анализа важно, что МНЧ позволяют реализовать принципиально новый подход к отделению твердого сорбента от жидкой матрицы в твердофазной экстракции (ТФЭ) и концентрировании, состоящий в использовании явления суперпарамагнетизма наночастиц. Магнитные свойства таких наночастиц возникают только при воздействии на них внешнего магнитного поля и исчезают при его удалении. Этот метод, получивший название магнитной твердофазной экстракции (МТФЭ), позволяет за десятки секунд отделить жидкую матрицу от сорбента, что значительно ускоряет время проведения ТФЭ по сравнению с фильтрованием и центрифугированием.

Одним из недостатков наночастиц, в том числе магнитных, вытекающих из высокого соотношения числа атомов или молекул на поверхности к их числу в объеме частицы, является их высокая поверхностная энергия, стимулирующая активное межчастичное



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





взаимодействие, укрупнение МНЧ и последующую их агрегацию в растворе. Поэтому в процессе получения МНЧ всегда стабилизируют. Для этого их покрывают защитной оболочкой, имеющей заряд, что должно препятствовать агрегации наночастиц при сохранении их однодоменности и магнитных свойств [12–14]. В биологии и медицине, а также при разделении и концентрировании веществ стабилизацию МНЧ стараются совместить с функционализацией их поверхности для придания биосовместимости или селективности связывания аналита.

Среди модификаторов наибольшее распространение получили заряженные анионы органических кислот, например цитрат-ионы, ионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), неорганические оксиды и металлы [11, 14]. Наиболее перспективными модификаторами в последнее время считаются различные синтетические и природные полимеры, такие как полиэтиленимин (ПЭИ), полиакриловая кислота, полиакриламид, декстран и другие [2, 3, 11, 13–15].

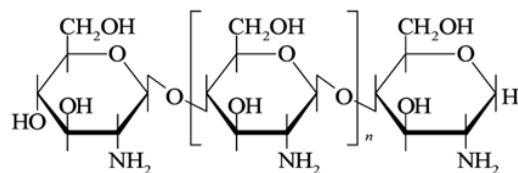
Природный биополимер хитозан – перспективный материал для модификации и функционализации МНЧ из-за таких его свойств, как биосовместимость, биodeградируемость, низкая токсичность и слабая аллергенность [16–18]. Покрытые хитозаном МНЧ сохраняют суперпарамагнитные свойства и позволяют отделять сорбент от жидкой матрицы действием постоянного магнита. Наличие в макромолекуле хитозана NH_2 групп дает возможность сорбировать многие металлы [10, 17], а при протонировании аминогрупп и органические соединения, имеющие в составе отрицательно заряженные сульфо- и карбоксигруппы [18]. Кроме того, возможна сшивка молекул хитозана с помощью, например глутарового альдегида, ванилина, эпихлоргидрина, с образованием непрерывной сетки полимерного геля, обладающей прочностью и в то же время обеспечивающей свободную диффузию воды. Наиболее эффективным сшивающим реагентом является глутаровый альдегид (ГА), так как в процессе взаимодействия его с хитозаном происходит не только сшивка полисахаридных цепей, но также и альдольно-кетоновая конденсация ГА [18, 19].

Цель настоящей работы состояла в синтезе и функционализации магнитных наночастиц магнетита индивидуальными и сшитыми глутаровым альдегидом молекулами хитозана.

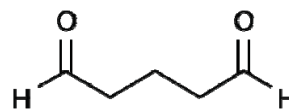
Экспериментальная часть

Для синтеза магнетита использовали дистиллированную воду, соли железа $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99.8%, Aldrich, Germany), 1 М

раствор гидроксида натрия (99.8%, Fluka, Germany). Магнетит получали по описанной ранее методике [20], растворяя 1.3 г $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ и 0.48 г $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ в 35 мл воды и обрабатывая ультразвуком в течение 10 минут при комнатной температуре. Для модификации МНЧ готовили 2%-ный исходный водный раствор хитозана (ХТЗ) со степенью деацетилирования 75–85%, средней молекулярной массой 90 кДа (производство ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково), содержащий 2% уксусной кислоты. Во второй модифицирующий раствор дополнительно добавляли 20 мл 25%-ного водного раствора глутарового альдегида (Riedel-de Haën, China) в качестве сшивающего агента. Формулы используемых веществ приведены ниже.



Фрагмент хитозана



Глутаровый альдегид

Синтез магнетита проводили в реакторе оригинальной конструкции, инертную среду в котором создавали пропуская азот (ГОСТ 9293-74). Для магнитной сепарации использовали постоянный Nd-Fe-B магнит с $(\text{BH})_{\text{макс}} = 40 \text{ МГсЭ}$. Значения дзета-потенциала в растворах получали на анализаторе Zetasizer Nano-Z (Malvern Instruments Ltd, Великобритания). Размеры исходных и модифицированных МНЧ магнетита определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием просвечивающего электронного микроскопа Zeiss Libra 120 (Германия). Растворы перемешивали на орбитальном шейкере с аналоговым управлением ELMIS-3.02. ИК-спектры получали на ИК фурье-спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», Санкт-Петербург) в рабочей области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$. Порошкообразные материалы прессовали в таблетки с КВг. ИК-спектры растворов хитозана, а также других жидкостей получали с помощью приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального (МНПВО 36) в интервале $650\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ с призмой из селенида цинка. Спектры расшифровывали сопоставле-



нием экспериментальных полос поглощения функциональных групп с известными из литературы [21, 22].

Результаты и их обсуждение

Синтез и функционализация МНЧ

Наночастицы магнетита получали методом химического осаждения при смешивании растворов солей железа в степени окисления +3 и +2 в молярном соотношении $Fe^{3+} : Fe^{2+} = 2:1$, в щелочной среде (рН 9–11), в атмосфере азота при 40°C и скорости перемешивания 1800 об/мин. Перед началом синтеза через камеру с раствором смеси солей железа и через реакционную камеру, содержащую гидроксид натрия, для удаления растворенного кислорода барботировали азот при температуре 40°C в течение 10 мин. Химическая реакция, соответствующая формированию наночастиц магнетита, имеет вид



Модификацию магнетита проводили по двум методикам. В первом случае смешивали полученную магнитную жидкость с водным раствором ХТЗ, получаемого растворением 0,125 г препарата в 60 мл 2%-ной (по масс.) уксусной кислоты, под действием УЗ ванны (в течение 60 мин), получая МНЧ, покрытые катионным полиэлектролитом по типу ядро–оболочка за счет электростатических сил. Функционализированные хитозаном МНЧ промывали водой 3 раза. По второй методике коллоидный раствор модифицированных хитозаном магнитных наночастиц обрабатывали 25%-ным водным раствором глутарового альдегида в течение 30 мин и промывали водой 3 раза. Исходные коллоидные растворы МНЧ хранили не более суток, модифицированные молекулами хитозана (МНЧ-ХТЗ) в течение 3 суток, а обработанные ГА (МНЧ-ХТЗ-ГА) – в течение 5–7 суток).

Сравнительная характеристика исходных и функционализированных МНЧ

Установлено, что синтезированные наночастицы магнетита проявляют седиментационную устойчивость в растворе при 25°C в течение суток. Микрофотография МНЧ магнетита в растворе, полученная методом ПЭМ, представлена на рис. 1.

Из анализа данных, представленных на рис. 1, следует, что отдельные МНЧ имеют сферическую форму со средним размером 8–10 нм, которые в растворе образуют различные по числу наноразмерных частиц агрегаты. Установлено, что после двукратной промывки дистиллированной водой ζ -потенциал синтезированных МНЧ практически близок к нулю (рис. 2, 1).

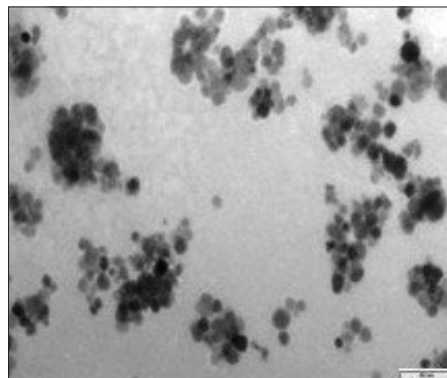


Рис. 1. Микрофотография МНЧ магнетита, полученная методом ПЭМ ($T = 40^\circ$), шкала 50 нм

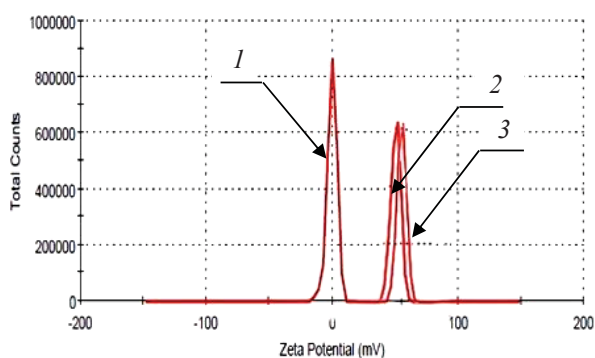


Рис. 2. Распределение ζ -потенциала МНЧ немодифицированных (1) и функционализированных отдельными МНЧ-ХТЗ (2) и сшитыми ГА молекулами хитозана МНЧ-ХТЗ-ГА (3) наночастиц магнетита

Для устранения низкой агрегативной устойчивости и сорбционной способности МНЧ из-за отсутствия заряда их поверхность в динамическом режиме модифицировали и одновременно функционализировали как индивидуальными молекулами данного полиэлектролита (МНЧ-ХТЗ), так и этими же молекулами, сшитыми глутаровым альдегидом с образованием полимерной сетки (МНЧ-ХТЗ-ГА). Разные формы ХТЗ при функционализации поверхности МНЧ магнетита, по нашему предположению, должны были влиять на основные характеристики наночастиц, например, размеры агрегатов, дзета-потенциал, сорбционные свойства.

На рис. 3 приведены микрофотографии указанных двух типов функционализированных МНЧ.

Анализ данных, приведенных на рис. 3, показывает, что средний размер МНЧ, модифицированных молекулами ХТЗ, по данным ПЭМ, составляет 15 ± 3 нм. Они также имеют сферическую форму, но в большей степени агрегированы, поскольку одна молекула хитозана

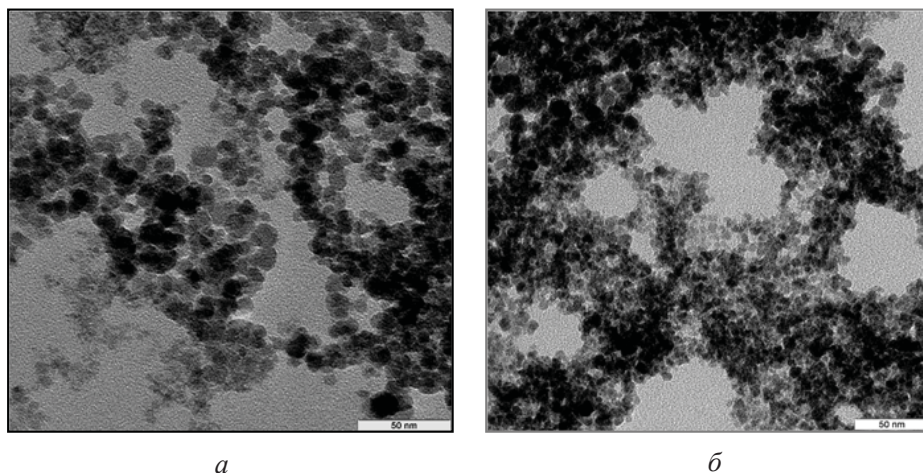


Рис. 3. Микрофотографии наночастиц магнетита, функционализированных индивидуальными (а) и сшитыми полимерной сеткой молекулами хитозана (б), полученные методом ПЭМ (Т= 40° С, ХТЗ, % (масс.) = 0.2), шкала 50 нм

может связываться сразу с несколькими МНЧ, что согласуется с литературными данными [23].

Сравнение на качественном уровне микрофотографий на рис. 3, а и 3, б показывает, что сшивка молекул хитозана глутаровым альдегидом приводит к еще большей агрегации МНЧ, однако сферическая форма МНЧ сохраняется.

Функционализация поверхности МНЧ нами доказана не только данными микроскопии и изменением дзета-потенциала (см. рис 2), но также изменением ИК-спектров МНЧ (рис. 4).

Из рис. 4, а видно, что в спектре всех трёх объектов присутствует общая интенсивная полоса при 3420 см^{-1} , которая может быть отнесена к валентным колебаниям как связанных водородной связью гидроксигрупп (-ОН), так и аминогрупп

(-NH₂), в структуре полисахарида, а уширение данной полосы свидетельствует об образовании межмолекулярной водородной связи в исследуемых соединениях. Детальные изменения в ИК-спектрах исследуемых соединений для отдельных диапазонов длин волн представлены на рис. 4, б.

Из анализа ИК-спектров в другой области, представленных на рис. 4, б, следует, что из всех рассматриваемых волновых диапазонов наиболее информативным для подтверждения образования модифицированных форм Fe₃O₄ является интервал от $800\text{ до }1260\text{ см}^{-1}$. Видно, что данный участок ИК-спектра модифицированных МНЧ практически совпадает с исходным спектром ХТЗ. При этом основными характеристическими полосами поглощения для аминополисахарида

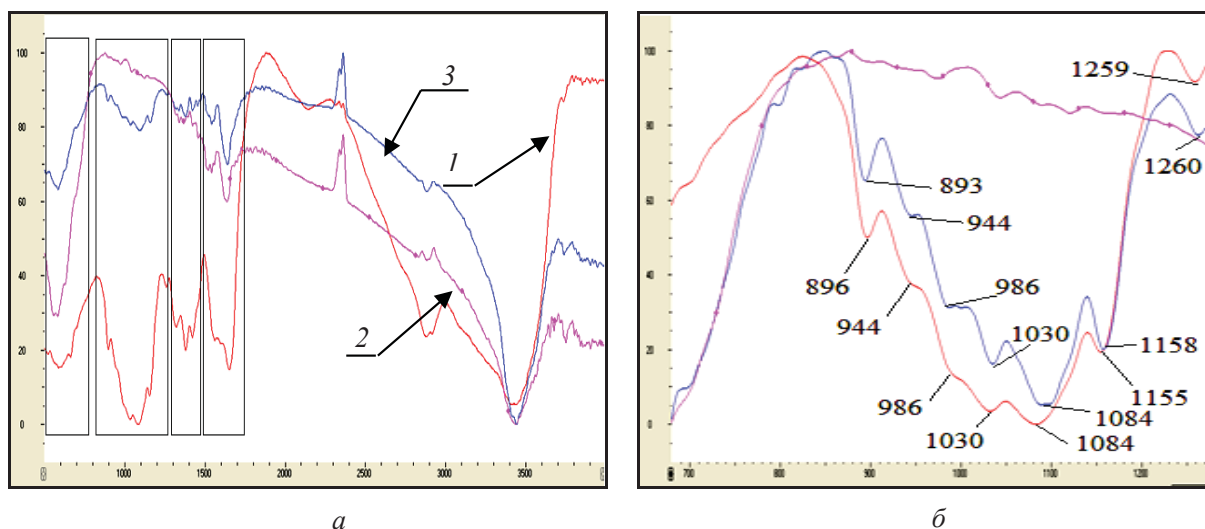


Рис. 4. Обзорные (а) и выделенные в узком диапазоне (б) ИК-спектры исходного хитозана (1), МНЧ (2) и МНЧ, функционализированных хитозаном (3)



в данных диапазонах волн будут при 1084 см^{-1} валентные колебания связи (С-О) в спиртах и простых эфирах (см. рис. 4, б), а при 1647 см^{-1} и при 1598 см^{-1} (см. рис. 4, а) деформационные плоские колебания амидных групп: амид I и амид II соответственно. Полосы 650 см^{-1} и 900 см^{-1} характеризуют неплоские деформационные колебания первичных аминов, а $1020\text{--}1220\text{ см}^{-1}$ – алифатические амины. Вместе с тем полоса, соответствующая амиду II, перекрывается полосой изгиба аминогруппы (-NH_2) в 1590 см^{-1} , что подтверждается поглощением при 1420 см^{-1} . Полосы поглощения при 1155 см^{-1} (асимметричные, связанные с растяжением мостика С-О-С), 1084 и 1030 см^{-1} (скелетные колебания, связанные с растяжением С-О) являются характерными для полисахаридной структуры ХТЗ [24].

Для подтверждения образования связей между поверхностью МНЧ и ХТЗ можно использовать волновой диапазон от 800 до 1260 см^{-1} , в котором сосредоточены полосы поглощения колебаний функциональных групп -NH_2 ($650\text{--}900\text{ см}^{-1}$ – неплоские деформационные колебания первичных аминов), связанные с -OH группой ($1000\text{--}1075\text{ см}^{-1}$, $1260\text{--}1350\text{ см}^{-1}$, $1030\text{--}1125\text{ см}^{-1}$) – колебания связи С-О в спиртах и простых эфирах (1,4-полисахарид) и С-О-С ($800\text{--}920\text{ см}^{-1}$), предрасположенных к межмолекулярному взаимодействию.

На втором этапе с использованием метода динамического рассеяния света сравнивали данные по распределению ζ -потенциала для МНЧ магнетита, функционализированных ХТЗ (см. рис. 1). Видно, что ζ -потенциал МНЧ магнетита при функционализации ХТЗ при температуре 25°C сместился в положительную область и находится в диапазоне от 31 до 62 мВ с максимумом при 44 мВ .

Влияние концентрации хитозана, его сшивки ГА на свойства МНЧ

Для установления оптимальных параметров МНЧ, функционализированных хитозаном, оценивали влияние концентрации ХТЗ, способа и времени покрытия на характеристики наночастиц. Эта информация важна для дальнейшего использования функционализированных МНЧ при оптимизации сорбции различных веществ. В качестве основной индикаторной характеристики выбрали ζ -потенциал, определяющий как устойчивость, так и сорбционную способность функционализированных МНЧ. Зависимость ζ -потенциала от исходной концентрации ХТЗ в растворе при модификации поверхности МНЧ магнетита представлена на рис. 5.

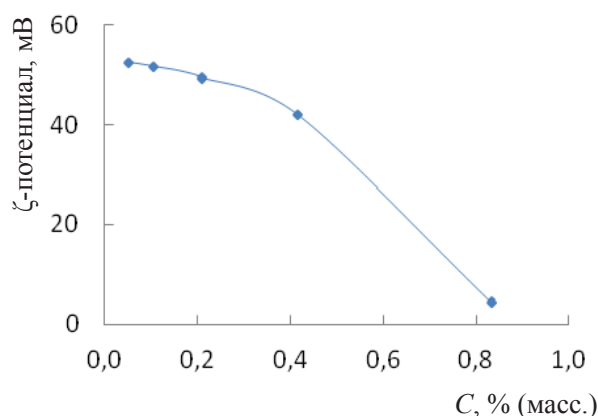


Рис. 5. Зависимость ζ -потенциала МНЧ от исходной концентрации ХТЗ в растворе, полученная сразу после 60-минутной модификации и трёхкратной промывки МНЧ-ХТЗ деионизованной водой; каждая точка – средний результат трёх измерений

Видно, что с увеличением концентрации ХТЗ значение ζ -потенциала снижается, что свидетельствует об ухудшении качества покрытия МНЧ магнетита. Возможно, это связано с тем, что увеличение массовой концентрации ХТЗ в растворе значительно повышает его вязкость вследствие взаимодействия молекул ХТЗ между собой [25]. В результате снижается диффузионная подвижность молекул ХТЗ в образующемся студнеобразном растворе и соответственно их сорбция на МНЧ. Установлено, что для модификации МНЧ магнетита целесообразно применять раствор, концентрация ХТЗ в котором не превышает $0,2\%$ по массе.

Другим фактором, влияние которого оценивали на величину дзета-потенциала МНЧ, являлась сорбция молекул хитозана, предварительно сшитых глутаровым альдегидом с образованием ковалентной связи между молекулами и формированием сетки молекул хитозана. Как видно из данных рис. 1, 3, функция распределения ζ -потенциала МНЧ, функционализированных молекулами сшитого ХТЗ, в целом сдвинулась в область больших положительных значений в интервале $43\text{--}65\text{ мВ}$ с максимумом ζ -потенциала при 55 мВ .

По-видимому, нанесение на поверхность МНЧ магнетита сшитых молекул способствует образованию больших по размеру агломератов, объединенных сеткой молекул ХТЗ, по сравнению с адсорбцией индивидуальных молекул хитозана, что подтверждается сравнением микрофотографий на рис. 3.

Таким образом, можно предположить, что использование для модификации поверхности МНЧ сшитого ХТЗ улучшает качество



и стабильность их покрытия и способствует образованию МНЧ с более высоким значением ζ -потенциала. Интересно, что с увеличением

времени хранения МНЧ, независимо от способа функционализации хитозаном, их размер уменьшается, а ζ -потенциал увеличивается (рис. 6).

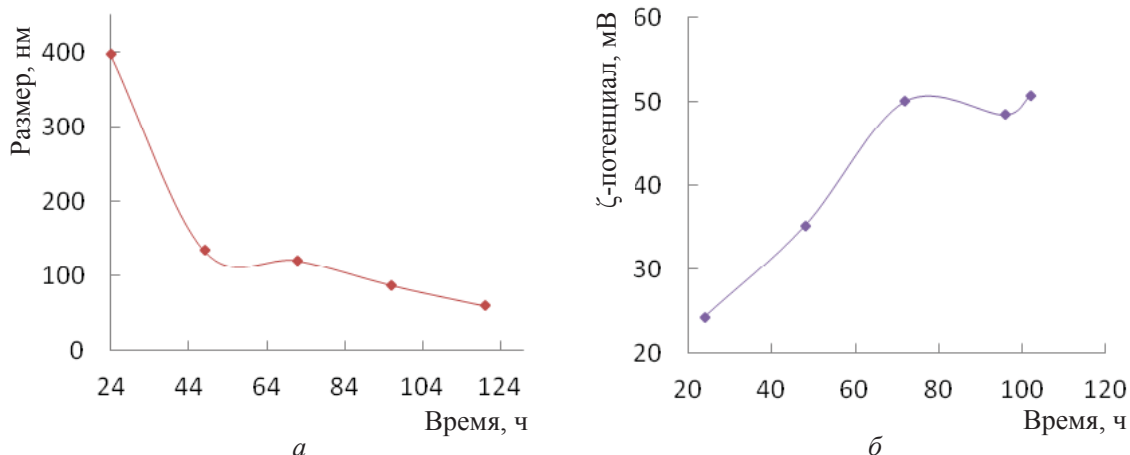


Рис. 6. Влияние времени на размер (а) и ζ -потенциал (б) МНЧ, функционализированных хитозаном

Это может быть связано с постепенным снижением степени агрегирования МНЧ из-за отталкивания отдельных наночастиц после приобретения катионного заряда. Процесс протекает достаточно медленно, так как исходные агрегаты имеют большой размер (300–400 нм). При этом рост ζ -потенциала системы обусловлен относительным увеличением количества электростатических зарядов, движущихся с наночастицами.

Влияние pH среды на дзета-потенциал МНЧ

Необходимость изучения влияния pH среды обусловлена существованием молекул хитозана в двух формах: непротонированной основной и протонированной по аминогруппам катионной форме с величиной pK_a примерно 6.5 [26]. При этом нужно учитывать, что интервал pH, в котором происходит протонирование ХТЗ, значительно шире, чем у низкомолекулярных молекул с одной аминогруппой. Причиной является полиэлектролитная структура, поэтому присоединение каждого последующего протона затруднено из-за электростатического отталкивания уже протонированных соседних аминогрупп. Чем меньше pH раствора, тем больше будет протонированных аминогрупп, тем больше положительный заряд поверхности наночастиц и тем большую степень извлечения анионных адсорбатов следует ожидать. Однако во всем интервале pH будут сохраняться и непротонированные аминогруппы, по которым может происходить взаимодействие за счет образования водородной связи с поверхностью МНЧ и

адсорбатами. Кроме того, чем больше степень протонирования ХТЗ, зависящая от pH раствора, тем больше будет величина ζ -потенциала МНЧ, следовательно, дисперсия наночастиц в растворе будет более стабильной. Влияние pH на величину ζ -потенциала МНЧ показано на рис. 7. Измерение проводили через 15 минут после добавления HCl и NaOH и перемешивания.

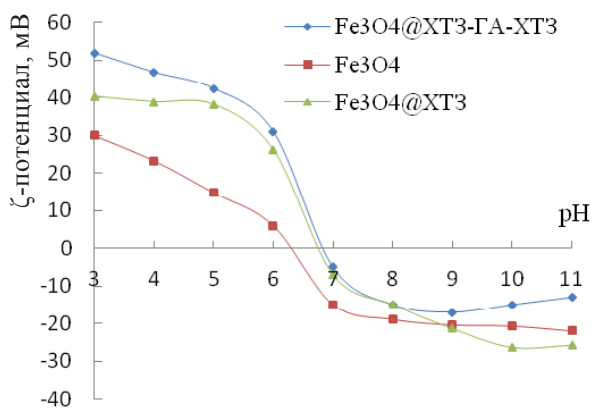


Рис. 7. Зависимость ζ -потенциала МНЧ от pH среды; $C_{ХТЗ}$ 0.2 % масс.

Из рис. 7 следует, что функционализация МНЧ хитозаном сдвигает изоэлектрическую точку магнетита с 6.2 до 6.9, т.е. примерно на 0.7 ед. в сторону большего значения pH, что почти соответствует pK_a самого хитозана. Это служит еще одним доказательством функционализации поверхности исходных МНЧ магнетита. Из рис. 7 также видно, что положительный ζ -потенциал, характеризующий качество покры-



тия, в интервале pH среды от 7 до 3 увеличивается с уменьшением pH. Максимальное значение положительного ζ -потенциала наблюдалось при pH 3–5, что должно обуславливать наибольшую агрегативную устойчивость МНЧ и наилучшие сорбционные свойства по отношению к анионам сорбатов. В щелочной области pH ζ -потенциал МНЧ отрицательный и его величина более чем в 2 раза меньше, чем в кислой области.

Таким образом, нами показано, что модификация МНЧ магнетита хитозаном может быть проведена за счет адсорбции как его индивидуальных, так и сшитых глутаровым альдегидом молекул. При этом способ иммобилизации влияет как на размер, так и ζ -потенциал МНЧ, а также на устойчивость наночастиц во времени и сорбционные свойства МНЧ по отношению к сорбируемому и концентрируемому аналитам.

Благодарности

Авторы благодарят кандидата химических наук Кирилла Сергеевича Капканца за помощь в регистрации и интерпретации ИК-спектров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-01029).

Список литературы

1. Colombo M., Carregal-Romero S., Casula M. F., Gutierrez L., Morales M. P., Böhm I. B., Heverhagen J. T., Prosperia D., Parak W. J. Biological applications of magnetic nanoparticles // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 4306–4334.
2. Gupta A. K., Naregalkar R. R., Vaidya V. D., Gupta M. Recent advances on surface engineering of magnetic iron oxide nanoparticles and their biomedical applications // *Nanomedicine.* 2007. Vol. 2, № 1. P. 23–39.
3. Yan K., Li P., Zhu H., Zhou Y., Ding J., Shen J., Li Z., Xu Z. Chu P.K. Recent advances in multifunctional magnetic nanoparticles and applications to biomedical diagnosis and treatment // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3. P. 10598–10618. DOI: 10.1039/c3ra40348c.
4. Veisheh O., Gunn J.W., Zhang M. Design and fabrication of magnetic nanoparticles for targeted drug delivery and imaging // *Adv. Drug Delivery Rev.* 2010. Vol. 62. P. 284–304.
5. Mou X., Ali Z., Li S., He N. Applications of Magnetic Nanoparticles in Targeted Drug Delivery System // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2015. Vol. 15. P. 54–62.
6. Hajba L., Guttman A. The use of magnetic nanoparticles in cancer theranostics: Toward handheld diagnostic devices // *Biotechnol. Adv.* 2016. Vol. 34. P. 354–361.
7. Wen C.-Y., Wu L.-L., Zhang Z.-L., Liu Y.-L., Wei S.-Z., Hu J., Tang M., Sun E.-Z., Gong Y.-P., Yu J., Pang D.-W. Quick-Response Magnetic Nanospheres for Rapid, Efficient Capture and Sensitive Detection of Circulating Tumor Cells // *ACS Nano.* 2014. Vol. 8. P. 941–949.
8. Ambashta R.D., Sillanpää M. Water purification using magnetic assistance: A review // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 180. P. 38–49.
9. Chen L., Wang T., Tong J. Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples // *Trends Anal. Chem.* 2011. Vol. 30, № 7. P. 1095–1108.
10. Giakisikli G., Anthemidis A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // *Anal. Chim. Acta.* 2013. Vol. 789. P. 1–16.
11. Толмачева В. В., Аняри В. В., Кочук Е. В., Дмитриенко С. Г. Магнитные сорбенты на основе наночастиц оксидов железа для выделения и концентрирования органических соединений // *Журн. аналит. химии.* 2016. Т. 71, № 4. С. 339–356.
12. Xie L., Jiang R., Zhu F., Liu H., Ouyang G. Application of functionalized magnetic nanoparticles in sample preparation // *Anal. Bioanal. Chem.* 2014. Vol. 406. P. 377–399.
13. Dios A. S. de, Diaz-Garcia M. E. Multifunctional nanoparticles: Analytical prospects // *Anal. Chim. Acta.* 2010. Vol. 666. P. 1–22.
14. Егунова О. Р., Константинова Т. А., Штыков С. Н. Магнитные наночастицы магнетита в разделении и концентрировании // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2014. Т. 14, вып. 4. С. 27–34.
15. Бычкова А. В., Сорокина О. Н., Розенфельд М. А., Коварский А. Л. Многофункциональные биосовместимые покрытия на магнитных наночастицах // *Успехи химии.* 2012. Т. 81, № 11. С. 1026–1050.
16. Mohammadi-Samani S., Miri R. Preparation and assessment of chitosan-coated superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles for controlled delivery of methotrexate // *Res. Pharm. Sci.* 2013. Vol. 8, № 1. С. 25–33.
17. Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review // *J. Molec. Liq.* 2016. Vol. 214. P. 175–191.
18. Singh A. N., Singh S., Suthar N., Dubey V. K. Glutaraldehyde-activated chitosan matrix for immobilization of a novel cysteine protease, procerain B // *J. Agric. Food Chem.* 2011. Vol. 59, № 11. P. 6256–6262.
19. Кильдеева Н. Р., Перминов П. А., Владимиров Л. В., Новиков В. В., Михайлов С. Н. О механизме реакции глутарового альдегида с хитозаном // *Биоорг. химия.* 2009. Т. 35, № 3. С. 397–407.
20. Казимирова К. О., Хабибуллин В. Р., Решетникова И. С., Егунова О. Р., Штыков С. Н. Концентрирование пищевых азокрасителей Е110 и Е124 на наночастицах магнетита, модифицированных ЦТАБ // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2017. Т. 17, вып. 2. С. 138–142.
21. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных М. : Мир. 2006, 440 с.
22. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : Рипол Классик, 2013. 594 с.



23. Qiang L., Yang T., Li Z., Wang H., Chen X., Cui X. Molecular dynamics simulations of the interaction between Fe_3O_4 and biocompatible polymer // Coll. and Surf. A : Physicochem. Eng. Asp. 2014. Vol. 456. P. 62–66.
24. Большаков И. Н., Сизых А. Г., Сурков Е. В., Дурева Н. С., Шунтиков А. В. Электронные и колебательные спектры хитозана // Хитин и хитозан : материалы VIII междунар. конф. Казань, 2006. С. 86–89.
25. Колсанова Е. В., Орозалиев Э. Э., Шиповская А. Б. Вискозиметрические свойства растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 5–9.
26. Куликов С. Н., Тюрин Ю. А., Албулов А. И., Лопатин С. А., Варламов В. П. Антибактериальная активность хитозана : практика и теория // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана : материалы 9-й междунар. конф. Ставрополь, 2008. С. 184–187.

Synthesis and Functionalization of Magnetite Magnetic Nanoparticles with Chitosan

K. O. Kazimirova, S. N. Shtykov

Ksenia O. Kazimirova, ORCID 0000-0002-1156-6654, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kazimirova-ks@mail.ru

Sergei N. Shtykov, ORCID 0000-0001-6753-5040, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, shtykovsn@mail.ru

Superparamagnetic magnetite nanoparticles (MNP) have gained much attraction from the beginning of 21st century because of its potential applications in biology, medicine, theranostics, physics, chemistry and chemical analysis due to unique multifunctional properties,

including small size, superparamagnetic behavior, low toxicity, high adsorption properties used for magnetic solid-phase extraction (MSPE) in water purification and chemical analysis. It is well-known that colloidal MNP typically require a special and perfect surface coating, which prevents their self-aggregation, imparts the stability of colloid particles and functionalizes them for the various subsequent applications. The coating shell of MNP is responsible for the surface chemical activity that determines the nanoparticles behavior in a given medium. In this article, we describe the synthesis of MNP and compare the aggregation behavior of MNP coated by individual chitosan polymer molecules and their molecules cross-linked with glutaraldehyde. There are several methods and parameters like transmittance electron microscopy (TEM), dynamic light scattering (DLS), IR-spectroscopy, size and zeta-potential values were used to comparison of unmodified and modified MNP during time, chitosan concentration and pH variation. According TEM the average size of MNP synthesized by co-precipitation of Fe(III) and Fe(II) 2:1 salts was 8–10 nm with zeta-potential about zero. It was found that TEM average size of modified MNP was about 15 nm. A positive zeta-potential of MNP modified with individual chitosan molecules (90kD) at pH 4 was 31–62 mV with maximum at 44 mV as well as modified by cross-linked chitosan within 43–65 mV with maximum at 55 mV. It was established that DLS size and zeta-potential value depend on the chitosan concentration (the best is 0.2% in 2% acetic acid solution) and time of storage the colloidal solution. Isoelectric point of MNP modified by chitosan shifts from 6.2 to 6.9 pH value. It was concluded that MNP modified by cross-linked chitosan are more suitable for MSPE of anionic molecules at pH 3–5.

Key words: magnetic nanoparticles, magnetite, functionalization, chitosan, size and zeta-potential effect.

Acknowledgements: The authors acknowledge Kirill S. Kapkanets for registration and interpretation of IR-spectra.

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-03-01029a).

Образец для цитирования:

Казимирова К. О., Штыков С. Н. Синтез и функционализация магнитных наночастиц магнетита хитозаном // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 126–133. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-126-133.

Cite this article as:

Kazimirova K. O., Shtykov S. N. Synthesis and Functionalization of Magnetite Magnetic Nanoparticles with Chitosan. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 126–133 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-126-133.



УДК 544.169

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПРОДУКТАМИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ КРАХМАЛА



Д. Н. Джарлагасова, Т. В. Захарова, М. В. Пожаров

Джарлагасова Дана Нуруллоевна, магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dana.dzharlagasova@mail.ru

Захарова Тамара Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, zacharova_tv@mail.ru

Пожаров Михаил Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, pozharovmv@gmail.com

Представлены результаты расчета геометрии возможных комплексных соединений европия с крахмалом и продуктами его термического разложения (глюкозой, фруктозой и левоглюкозаном) методом PM6/Sparkle. Показано, что наиболее термодинамически устойчивым является комплекс европия с фрагментами крахмала с соотношением металл : лиганд = 1 : 5, а наименее устойчивым – комплекс европия с левоглюкозаном. Комплексы лантаноидов с крахмалом проявляют хорошие электронодонорные свойства, причем их донорная активность снижается с уменьшением числа мономерных звеньев. Комплексы европия и тербия с индивидуальными веществами (глюкозой, фруктозой и левоглюкозаном) обладают наименьшей донорно-акцепторной активностью, так как их граничные орбитали лежат существенно ниже уровня Ферми. Крахмал и глюкоза могут способствовать переходам π -электронов из углеводных лигандов на возбужденные уровни ионов лантаноидов.

Ключевые слова: комплексы лантаноидов, полуэмпирические методы расчета, анализ термодинамических свойств.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139

В последние десятилетия комплексы лантаноидов (в особенности Eu и Tb) с органическими лигандами (например, альгинатами) широко применяются в медицине в качестве биомаркеров для определения наличия различных патогенных организмов, а комплексы крахмала с Eu^{3+} используются в фармацевтике в качестве транспортных средств [1].

Также в настоящее время крахмал может выступать исходным веществом для получения углеродных квантовых точек [2]. Основным преимуществом углеродных квантовых точек является высокая интенсивность их люминес-

ценции при широком спектре возбуждения. Добавление ионов лантаноидов к углеродным точкам существенно изменяет спектральные характеристики. Так, например, оно позволяет усилить интенсивность люминесценции и увеличить время ее жизни, что актуально для разработки медицинских зондов [3–5]. Несмотря на то что синтез углеродных квантовых точек из полисахаридов (в том числе различных видов крахмала) изучается сравнительно недавно, в настоящее время число работ, посвященных их изучению, продолжает расти, что подчеркивает актуальность исследований.

В данной работе приводятся результаты полуэмпирических расчетов предполагаемых структур крахмала и его производных с европием и изучения их энергетических и геометрических характеристик.

Материалы и методы

Был осуществлен расчет комплексных структур в программе MOPAC 2016 [6]. Для расчета был выбран полуэмпирический метод PM6/SPARKLE [7], оптимизированный для расчета комплексов лантаноидов и успешно прошедший проверку моделирования кристаллических структур и теплот образования комплексов.

Объектами исследования являлись соединения Eu^{3+} со звеньями крахмала с различным числом мономеров (st), а также продуктами гидролиза крахмала при повышенной температуре – глюкозой (glu), фруктозой (fru) и левоглюкозаном (lgz) [8, 9]. Выбор лигандов обусловлен литературными данными. Структура исследованных соединений приведена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение

Расчет проводился для нейтральных комплексов в вакууме. Результаты расчета приведены в табл. 1.

По данным табл. 1 образование всех рассчитанных структур в растворе возможно, при этом наиболее вероятно образование комплекса состава $\text{Eu}(\text{st})_5$ ($\Delta H_f = -20,3$ МДж/моль), а также электронейтральных структур $\text{Eu}(\text{st})_3$ и $\text{Eu}(\text{st})_4$. Возможность образования комплексов европия

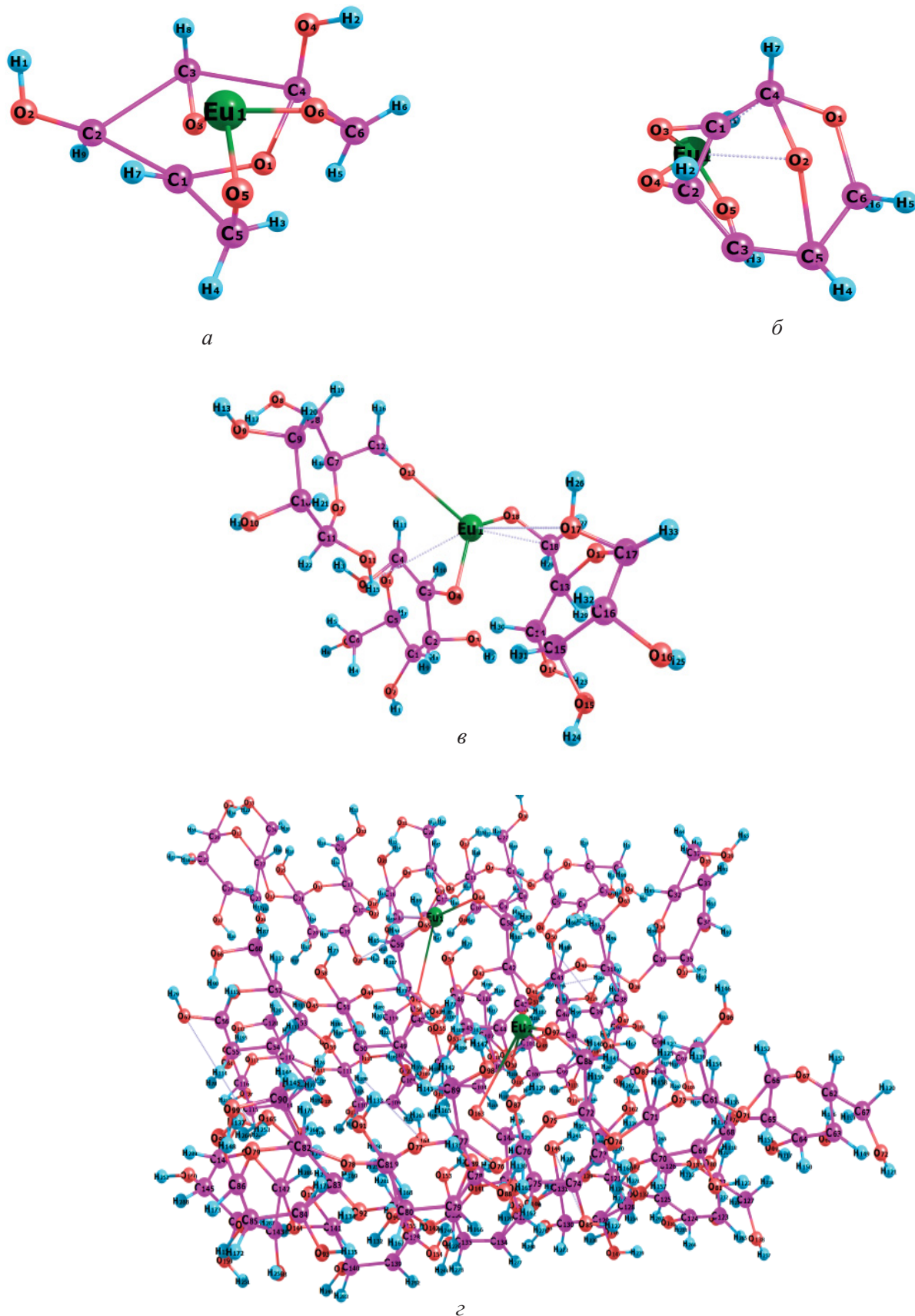


Рис. 1. Геометрия изученных комплексов европия с фруктозой (*a*), левоглюкозаном (*б*), глюкозой (*в*), крахмалом (*г*)



Таблица 1

Рассчитанные параметры комплексов крахмала и его производных с Eu^{3+}

Соединение	ΔH_f , МДж/моль	E(ВЗМО), эВ	E(НВМО), эВ	ΔE , эВ
$\text{Eu}(\text{st})_3$	-12,2	-6,52	-1,71	4,81
$\text{Eu}(\text{st})_4$	-12,6	-6,72	-1,74	4,98
$\text{Eu}(\text{st})_5$	-20,3	-8,88	-1,28	7,60
$\text{Eu}(\text{glu})$	-5,93	-22,2	-14,0	8,15
$\text{Eu}(\text{glu})_3$	-7,45	-16,4	-9,18	7,21
$\text{Eu}(\text{glu})_5$	-7,23	-13,8	-8,92	4,91
$\text{Eu}(\text{fru})$	-2,72	-20,1	-11,8	8,30
$\text{Eu}(\text{lgz})$	-5,45	-22,0	-14,8	7,25

с звеньями крахмала можно объяснить тем, что сам лиганд ввиду особенностей строения способен включать гостевые молекулы в свою структуру, за счет чего образуются дополнительные внутримолекулярные водородные связи, придающие прочность данным комплексам. Наименее вероятно образование комплекса с индивидуальной молекулой фруктозы $\text{Eu}(\text{fru})$ (-2,72 МДж/моль) из-за меньшего количества внутримолекулярных связей, придающих дополнительную устойчивость комплексу.

Из исследованных соединений наиболее эффективными донорами являются комплексы со звеньями крахмала, причем с увеличением числа звеньев донорные свойства ослабевают (E(ВЗМО) уменьшается, так для $\text{Eu}(\text{st})_3$ она равна 6,52 эВ, а для $\text{Eu}(\text{st})_5$ 8,88 эВ). Комплексы с индивидуальными молекулами глюкозы, фруктозы и левоглюкозана малоактивны, так как энергии граничных орбиталей расположены существенно ниже уровня Ферми.

Разница между E(ВЗМО) и E(НВМО) (ΔE) определяет химическую активность (донорно-акцепторные свойства) и оптические свойства молекулы. Структура $\text{Eu}(\text{st})_3$ с наименьшим значением потенциала ионизации (4,81 эВ) будет более активной, а наименьшую активность проявляет соединение состава $\text{Eu}(\text{fru})$ (8,30 эВ). Это можно объяснить малой вероятностью образования структуры $\text{Eu}(\text{fru})$, в связи с чем ее участие в реакциях по донорно-акцепторному механизму в растворе также маловероятно. Можно отметить, что $\text{Eu}(\text{st})_3$ обладает более высокой поглощающей способностью, поскольку чем меньше химический потенциал (ΔE), тем больше длина волны поглощаемого света (пусть, необходимо затратить для перехода электронов с нижнего подуровня на более высокий) и тем больше интенсивность полосы поглощения.

Все рассчитанные комплексы обладают парамагнитными свойствами, обусловленными наличием в их структурах неспаренных электронов от ионов Eu^{3+} (например, в комплексе $\text{Eu}(\text{st})_5$ общее количество электронов составляет 161).

Для исследованных нами соединений был проведен расчет спектров поглощения с использованием полуэмпирического метода ZINDO/S [10, 11], реализованного в программном комплексе Ocasv.2.4.1 [12, 13]. В данном методе атом лантаноида не участвует напрямую в квантово-химических вычислениях, а замещается на точечный заряд +3, после чего осуществляется многоконфигурационный анализ электронных переходов при возбуждении основного состояния (в качестве которого использовалась ранее оптимизированная геометрия комплексов Eu).

Как видно из табл. 2, в спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{st})_3$ наблюдается несколько малоинтенсивных полос в диапазоне от 180 до 250 нм с максимумом при 213 нм. Данные полосы, скорее всего, соответствуют $n\text{-}\sigma^*$ и $\pi\text{-}\sigma^*$ переходам электронов в органическом лиганде.

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{st})_4$ (рис. 2) наблюдается две достаточно узкие полосы в диапазоне от 180 до 350 нм с максимумами поглощения при 227 и 324 нм. Первая полоса соответствует $\pi\text{-}\pi^*$ переходам, а вторая – $n\text{-}\pi^*$ в молекулах лигандов. Следует отметить, что полоса с максимумом при 227 нм близка к полосе характеристического перехода 4f-5d электронов в ионе Tb^{3+} (45872 cm^{-1} , или 218 нм [14]), что предпочтительно для возможного переноса энергии на возбужденный уровень иона тербия.

В отличие от комплексов состава 1:3 и 1:4 спектр поглощения $\text{Eu}(\text{st})_5$ содержит всего одну очень широкую полосу с максимумом при 180 нм (см. табл. 2). Данная полоса близка к характеристическому переносу энергии как в



Таблица 2
**Максимумы полос поглощения
 в рассчитанных спектрах**

Соединение	$\lambda_{\text{макс}}$ (рассчит.), нм	Относительная интенсивность, %
Eu(st) ₃	180	6
	200	3
	213	16
	224	15
	240	2
Eu(st) ₄	227	95
	324	48
Eu(st) ₅	180	95
Eu(glu)	186	37
	199	9
	206	58
	212	11
	217	31
	226	68
Eu(glu) ₃	219	63
	228	15
	327	38
	339	26
Eu(glu) ₅	210	24
	256	11
	271	5
	301	11
	355	15
	382	7
Eu(fru)	214	17
	249	43
Eu(lgz)	186	0,7
	207	0,7
	208	0,7

ионе Eu^{3+} (53190 см^{-1} , 188 нм [14]), так и в ионе Tb^{3+} (55555 см^{-1} , 180 нм [14]), поэтому возможно, что в комплексах $\text{Eu}(\text{st})_5$ и $\text{Tb}(\text{st})_5$ также может наблюдаться эффективный перенос энергии возбуждения с лиганда на металл.

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})$ несколько полос, из которых наиболее интенсивными являются полосы с максимумами при 206 (58%) и 226 нм (68%) (см. табл. 2). Данные полосы соответствуют $\pi\text{-}\pi^*$ переходам электронов в молекуле лиганда и могут способствовать переходу энергии на возбужденные уровни иона Tb^{3+} , тем самым обеспечивая большую интенсивность его характеристического излучения. В то же время чуть менее интенсивная полоса с максимумом при 186 нм (37%) может способствовать переносу энергии на ион Eu^{3+} , т.к. она близка к характеристическому переходу $4f\text{-}5d$ электронов в ионе Eu^{3+} (188 нм).

Спектр соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})_3$ похож на $\text{Eu}(\text{st})_4$ – в нем также наблюдаются широкие полосы в диапазоне от 180 до 600 нм с максимумами при 219 (более интенсивная), 327 и 339 нм (менее интенсивные) (см. табл. 2). Первая полоса соответствует $\pi\text{-}\pi^*$ переходам, а остальные – $n\text{-}\pi^*$ переходам в молекулах лигандов. В то же время для соединения $\text{Tb}(\text{glu})_3$ может наблюдаться более эффективный перенос энергии с лигандов на центральный ион, т.к. полоса $\pi\text{-}\pi^*$ перехода практически совпадает с полосой характеристического перехода $4f\text{-}5d$ электронов в ионе Tb^{3+} (218 нм).

В спектре соединения состава $\text{Eu}(\text{glu})_5$ наблюдается несколько малоинтенсивных полос в диапазоне 200–400 нм, из которых наиболее

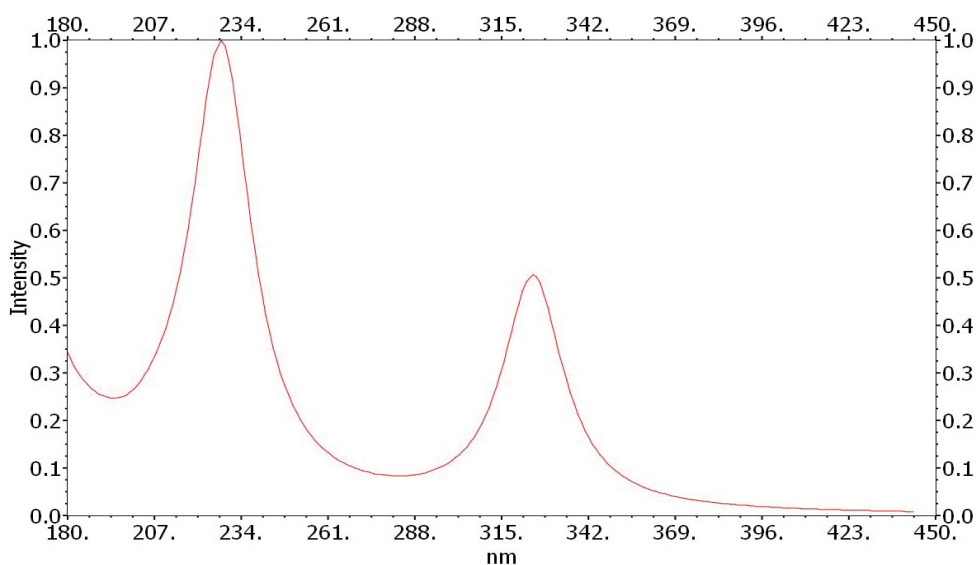


Рис. 2. Рассчитанный спектр поглощения комплекса $\text{Eu}(\text{st})_4$



интенсивная полоса с максимумом при 210 нм, соответствующая π - π^* переходам. Ввиду достаточно низкой интенсивности поглощения для данного комплекса (и его аналога $Tb(glu)_5$) не будет наблюдаться характеристической люминесценции иона лантаноида.

В спектре соединения состава $Eu(fru)$ наблюдается две основных полосы в диапазоне от 180 до 250 нм с максимумами поглощения при 214 и 249 нм, из которых более интенсивна вторая (43%). Данная полоса расположена достаточно далеко от полос характеристических переходов в ионах Tb^{3+} и Eu^{3+} , поэтому для комплексов $Tb(fru)$ и $Eu(fru)$ характеристическая люминесценция ионов лантаноидов маловероятна.

Спектр комплекса $Eu(lgz)$ практически не содержит значимых по интенсивности полос, что, вероятно, обусловлено малой устойчивостью подобного соединения.

Выводы

Таким образом, установлено, что наиболее термодинамически выгодным является образование комплексов со звеньями крахмала состава 1:5, а наименее выгодным – комплекса Eu с левоглюкозаном. Вероятность образования комплексов европия с исследованными лигандами увеличивается с появлением дополнительных связей, придающих устойчивость соединениям. Из исследованных соединений наиболее эффективными донорами являются комплексы со звеньями крахмала, причем с увеличением числа звеньев донорные свойства ослабевают. Комплексы с индивидуальными молекулами глюкозы, фруктозы и левоглюкозана малоактивны, так как энергии граничных орбиталей расположены существенно ниже уровня Ферми.

Методами квантовой химии можно спрогнозировать способность образования комплексов европия с полисахаридами, что представляет большую ценность для их дальнейшего применения в медицине и промышленности.

Список литературы

1. Whistler R. L., BeMiller J. N. Industrial Gums, Polysaccharides and Their Derivatives. N.Y. : Academic Press, 1993. 219 p.
2. Peng J., Gao W., Kumar Gupta B., Liu Z., Romero-Aburto R., Ge L., Song L., Alemany L. B., Zhan X., Gao G., Vithayathil S. A., Kaiparettu B. A., Marti A. A., Hayashi T., Zhu J.-J., Ajayan P. M. Graphene quantum dots derived from carbon fibers // Nano Letters. Vol. 12, iss. 2. P. 844–849.
3. Zhang M., Bai L., Shang W., Xie W., Ma H., Fu Y., Fang D., Sun H., Fan L., Han M., Liu C., Yang S. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells // J. of Mater. Chem. 2012. Vol. 22. P. 7461–7467.
4. Lu J., Yeo P. S., Gan C. K., Wu P. Transforming C60 Molecules into Graphene Quantum Dots // Nature Nanotechnology. 2011. Vol. 6. P. 247–252.
5. Ju S. Y., Kopcha W. P., Papadimitrakopoulos F. Brightly Fluorescent Single-walled Carbon Nanotubes via an Oxygen-excluding Surfactant Organization // Science. 2009. Vol. 323 (5919). P. 1319–1323.
6. Stewart J. J. P. Stewart Computational Chemistry MOPAC2016 version 12.301M. URL: <http://OpenMOPAC.net> (дата обращения: 02.11.2017).
7. Dutra J. D. D., Filho M. A. M., Rocha G. B., Freire R. O., Simas A. M., Stewart J. J. P. Sparkle/PM7 Parameters for all Lanthanide // J. Chem. Theory Comput. 2013. № 9 (8). P. 3333–3341.
8. Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение возможных структур в системе альгиновая кислота-хлорид европия (III) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 19–23.
9. Schwenker R., Beck L. Study of the pyrolytic decomposition of cellulose by gas chromatography // J. Polymer Sci. C1. 1963. Vol. 2. P. 331–340.
10. Ciesielski W., Tomasik P. Starch radicals. Part I. Thermolysis of plain starch // Carbohydr. Polym. 1996. Vol. 31, iss. 4. P. 205–210.
11. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A Combination of Quasirelativistic Pseudopotential and Ligand Field Calculations for Lanthanoid Compounds // Theor. Chim. Acta. 1993. Vol. 85. P. 411–450.
12. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted Pseudopotentials for the Rare Earth Elements // Theor. Chim. Acta. 1989. Vol. 75. P. 173–194.
13. Niese F. The ORCA Program System // Wiley Intern. Rev. : Comput. Molec. Sci. 2012. Vol. 2, iss. 5. P. 75–78.
14. Binnemans K. Interpretation of Europium (III) Spectra // Coord. Chem. Rev. 2015. Vol. 295. P. 1–45.

Quantum-chemical Studies of Several Lanthanide Compounds with Products of Starch Thermal Decomposition

D. N. Dzharlagasova, T. V. Zakharova, M. V. Pozharov

Dana N. Dzharlagasova, ORCID 0000-0003-2145-2412, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, dzharlagasova@mail.ru

Tamara V. Zakharova, ORCID 0000-0001-5898-7299, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, zacharova_tv@mail.ru

Mikhail V. Pozharov, ORCID 0000-0003-2914-7260, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, pozharovmv@gmail.ru



Lanthanide complexes with organic ligands (including hydrocarbons) find application in medicine as luminescent biomarkers for various pathogenic bacteria. At the same time, starch (as a polysaccharide) can serve as a source for carbon nanoparticles (via thermal decomposition) that have very intensive and long-living luminescence, thus such nanoparticles conjunctioned with lanthanides may be used to create more effective medical probes. This paper presents the results of quantum chemical study of geometry and electronic structure parameters of several europium complexes with pieces of starch molecules and starch thermal decomposition products (glucose, fructose, levoglucosan). The most thermodynamically stable starch-Eu

complex has metal-to-ligand ratio of 1 : 5 while the least stable one is Eu-levoglucosan complex. Lanthanide-starch complexes also prove to be most effective electron donors out of studied compounds with their donor capacity decreasing as the number of starch monomers decrease. Eu and Tb complexes with individual compounds (glucose, fructose and levoglucosan) have low donor-acceptor activity as their boundary orbitals lie much lower than Fermi level. Starch and glucose may potentially facilitate electron transfers between π -electrons of carbohydrate ligand and excited orbitals of lanthanide ions.

Key words: lanthanide complexes, semiempirical calculations, analysis of thermodynamic properties.

Образец для цитирования:

Джарлагасова Д. Н., Захарова Т. В., Пожаров М. В. Квантово-химическое изучение некоторых соединений лантаноидов с продуктами термической обработки крахмала // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 134–139. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139.

Cite this article as:

Dzharlagasova D. N., Zakharova T. V., Pozharov M. V. Quantum-chemical Studies of Several Lanthanide Compounds with Products of Starch Thermal Decomposition. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 134–139 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-134-139.



УДК 544.478.13

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ NH_4 (ЦВМ)

Н. И. Комарова, М. О. Тараскин, Т. В. Аниськова

Комарова Нина Игоревна, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, komarova.ni@mail.ru

Тараскин Максим Олегович, студент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, m_taraskin@bk.ru

Аниськова Татьяна Владимировна, доцент кафедры нефтехимии и техногенной безопасности Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, aniskovatv@mail.ru

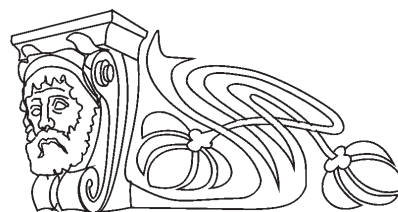
Процесс каталитического риформинга остается одним из основных процессов современной нефтехимической промышленности, позволяющий получать товарные продукты – бензины с высокой детонационной стойкостью и сырьё для нефтехимической промышленности – ароматические углеводороды. Одной из важнейших задач совершенствования процесса риформинга является разработка новых эффективных каталитических систем, не имеющих в своем составе благородных металлов. В связи с этим целью работы явилось изучение влияния параметров активации цеолита NH_4 (ЦВМ) и осуществления процесса на результаты превращения н-гексана. Исследование проводили на лабораторной установке с реактором проточного типа со стационарным слоем катализатора. В качестве сырья использовали н-гексан. Суммарный анализ продуктов позволяет нам говорить о том, что данный цеолит как при активации в токе воздуха, так и в токе водорода, является подходящей матрицей для дальнейшего промотирования различными металлами, что дает возможность получения высокооктановых компонентов автомобильных бензинов. Наиболее целесообразно использование изучаемой цеолитной системы при её активации в водороде. В зависимости от температуры изучаемая цеолитная система может быть использована для различных процессов (изомеризация, риформинг, каталитический крекинг).

Ключевые слова: цеолиты, катализаторы, структура, состав, каталитический риформинг.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144

В связи с сокращением разведанных запасов углеводородного сырья и неуклонным ростом потребления высококачественных моторных топлив возрастает актуальность работ по модернизации существующих процессов производства бензинов [1–7].

В настоящее время каталитический риформинг – это один из основных процессов совре-



менной нефтеперерабатывающей промышленности, который позволяет получать бензины с высокой детонационной стойкостью, а также ароматические углеводороды, которые являются сырьем для нефтехимической промышленности.

Одна из важнейших задач совершенствования процесса риформинга – создание новых эффективных каталитических систем, которые не содержат в своем составе благородные металлы.

Выбор в качестве исходного сырья н-гексана обусловлен, во-первых, его способностью образовывать бензол, содержание которого в моторном топливе ограничивается в настоящее время по российским стандартам 1,0 масс. % из-за преобразования его в канцерогенный бензпирен при горении топлива.

С точки зрения химизма превращения н-алканов выбор н-гексана связан с числом углеродных атомов в углеводороде, так как известно, что углеводороды, содержащие в своей цепи большое количество углеродных атомов, гораздо легче подвергаются превращениям при одних и тех же условиях проведения конверсии.

Катализатор NH_4 (ЦВМ), взятый для исследования, относится к структурному типу высококремнистых цеолитов MFI, дегидроксилированная NH_4^+ форма цеолита, структурный аналог цеолитов типа ZSM. Предполагается, что в процессе обработки цеолита NaY растворами аммонийных солей образуется водородная форма цеолита Y из аммонийной формы. Катионы металлов удаляются так называемым декатионированием. В этом случае ионы заменяются на катион аммония NH_4^+ , а в результате последующей термообработки удаляется газообразный NH_3 , а освободившийся протон прикрепляется к атому кислорода, образуя кислотную OH-группу [8–12].

В данной работе проведено исследование активности цеолитсодержащего катализатора NH_4 (ЦВМ) на лабораторной установке в реакторе проточного типа со стационарным слоем катализатора. Серию опытов проводили в интервале температур 300–500 °С (шаг 50 °С), в токе водорода и без его подачи. Осуществлено 2 серии опытов:



1) при активации каталитической системы в токе водорода при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, эксперимент проводили при температуре $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 ч;

2) при активации каталитической системы в токе воздуха при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, эксперимент проводили при температуре $300\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ в токе водорода, при объемной скорости подачи водорода 2 л/ч в течение 1 ч.

В результате превращения *n*-гексана на исследуемой каталитической системе получены жидкие продукты сложного многокомпонентного состава с количеством углеродных атомов в цепи от C_5 до C_{14} и газы, содержащие в своем

составе углеводороды $\text{C}_1\text{--}\text{C}_5$, анализ которых осуществлялся с помощью газожидкостной хроматографии.

Анализ полученных газообразных и жидких продуктов позволяет говорить о высокой активности данной цеолитной системы в реакциях превращения *n*-гексана. Проведение эксперимента при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$ говорит о конверсии *n*-гексана на 80,8% (при активации системы в токе воздуха) и на 89,1% (при активации системы в токе водорода). С ростом температуры степень превращения увеличивается и достигает максимального значения при $500\text{ }^\circ\text{C}$ – 97,5% и 99,5% соответственно для катализатора, активированного в токе воздуха и в токе водорода (рис. 1).

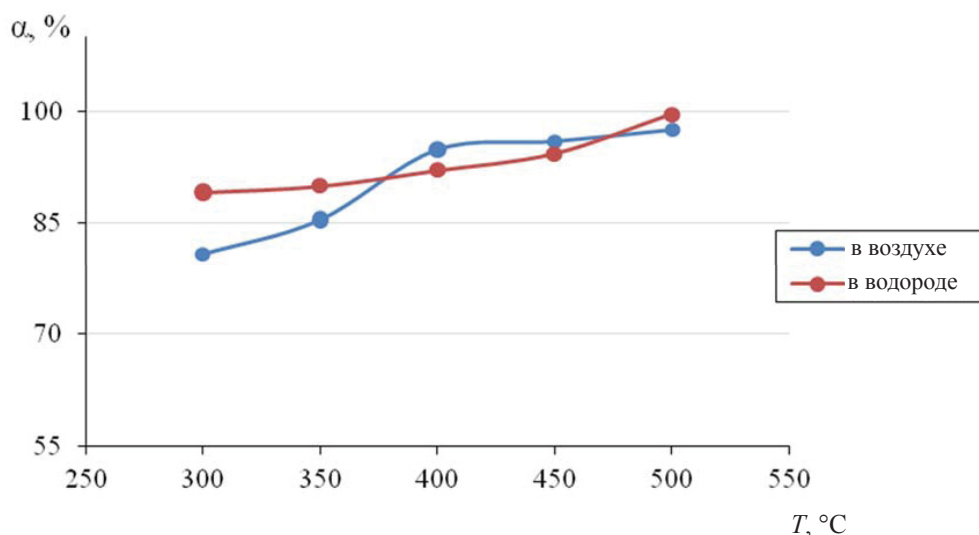


Рис. 1. Зависимость степени превращения *n*-гексана от температуры на катализаторе $\text{NH}_4(\text{ЦВМ})$

Анализ состава газа показал одинаковую тенденцию для двух серий опытов. Доля газовых продуктов с ростом температуры уменьшается. В газе преобладает пропан, доля которого растет с увеличением температуры; для цеолита, активированного в токе воздуха, эта тенденция прослеживается более отчетливо. Большая доля в продуктах реакций крекинга пропана позволяет говорить о симметричном распаде молекулы *n*-гексана по связи $\text{C}\text{--}\text{C}$.

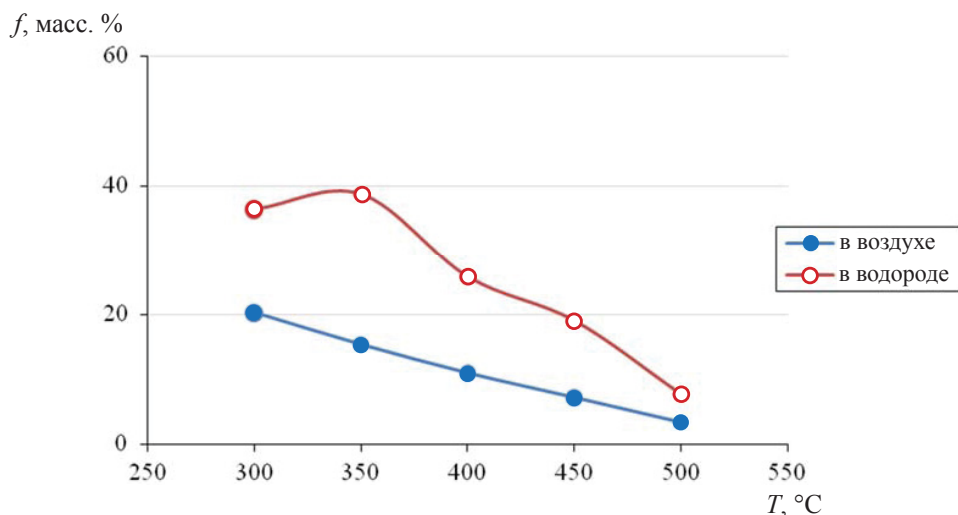
С ростом температуры уменьшается содержание алканов нормального и изо-строения. Данная тенденция прослеживается для двух серий опытов (рис. 2).

В жидком продукте с ростом температуры для двух серий опытов отмечается уменьшение суммарного содержания продуктов реакций изомеризации (с 28,6 до 6,3% – для цеолита, активированного в токе воздуха; с 48,1 до 10,6% –

для цеолита активированного в токе водорода), что не отражается на величине октанового числа (ОЧ) за счет увеличения продуктов ароматического строения, также обладающих большим октановыми числами.

Основными критериями качества получаемого жидкого продукта в процессе риформинга является показатель октанового числа и содержания ароматических углеводородов.

В данном случае при превращении *n*-гексана на катализаторе с ростом температуры показатель октанового числа увеличивается. Максимальное значение ОЧ отмечено при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ – 90 пунктов по моторному методу в токе водорода, за счет значительного суммарного содержания в них ароматических углеводородов и алканов изо-строения, обладающих высокой детонационной стойкостью (таблица).

Рис. 2. Влияние температуры на выход n-парафинов (C_4 – C_5) на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

Зависимость октанового числа жидких продуктов превращения n-гексана на катализаторе NH_4 (ЦВМ) от температуры, при активации системы в токе воздуха в интервале температур 300–500 °С

Температура, °С	Октановое число при активации системы в токе			
	воздуха		водорода	
	Метод			
	исследовательский	моторный	исследовательский	моторный
300	50,2	55,8	90,5	71,6
350	53,0	57,7	93,7	76,3
400	66,5	60,6	97,4	80,8
450	93,4	71,5	100,2	85,6
500	100,5	79,1	105,6	90,0

Однако также необходимо отметить, что все жидкие продукты, полученные при разных температурах, обладают большими октановыми числами, что можно объяснить преобладанием продуктов изоостроения при низких температурах осуществления опыта и продуктов ароматического строения при высоких температурах осуществления опыта.

Для двух серий опытов содержание ароматических соединений в жидком продукте растет с увеличением температуры. Максимальное значение и в одном и в другом случае отмечено при 500 °С – 20,6% для цеолита, активированного в токе воздуха, и 28,7% – для цеолита, активированного в токе водорода (рис. 3).

Поскольку содержание бензола в товарных бензинах регламентируется стандартами ЕВРО, немаловажным показателем является содержание бензола. Анализ продуктов превращения показал, что с ростом температуры содержание бензола растет, при температуре

300–350 °С содержание бензола в продукте превращения минимальное и находится в интервале 0,3–0,8 масс.%, независимо от способа активации цеолита. В дальнейшем с ростом температуры роль активации цеолита оказывает значительное влияние на образование бензола. При активации цеолита в токе воздуха отмечен менее интенсивный рост выхода бензола по сравнению с системой, активированной в токе водорода (рис. 4).

Суммарный анализ газообразных и жидких продуктов позволяет предположить, что данный цеолит как при активации в токе воздуха, так и при активации в токе водорода, является подходящей матрицей для дальнейшего промотирования его различными металлами.

Использование данной системы при активации в токе водорода целесообразно при $T = 300$ – 350 °С в процессе изомеризации, при $T = 350$ – 400 °С – низкотемпературного риформинга, при $T = 400$ – 500 °С – в процессе крекинга.

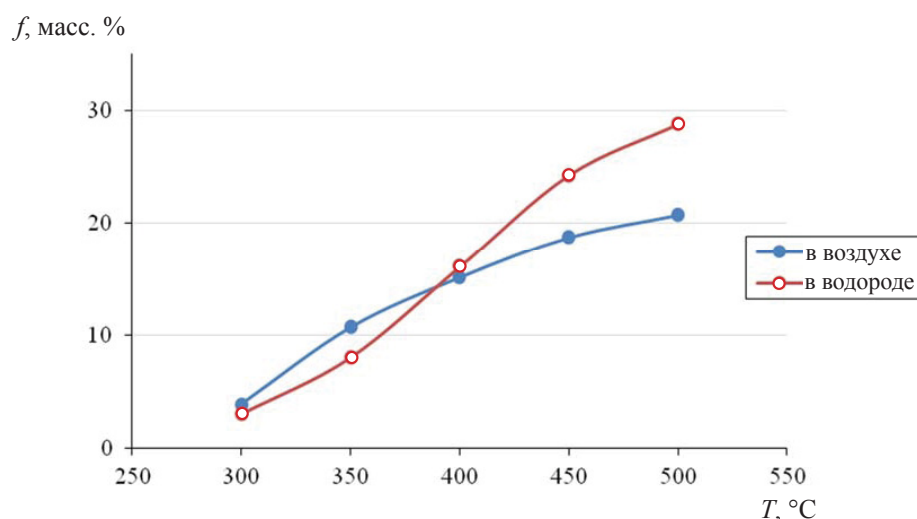


Рис. 3. Влияние температуры на выход ароматических углеводородов на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

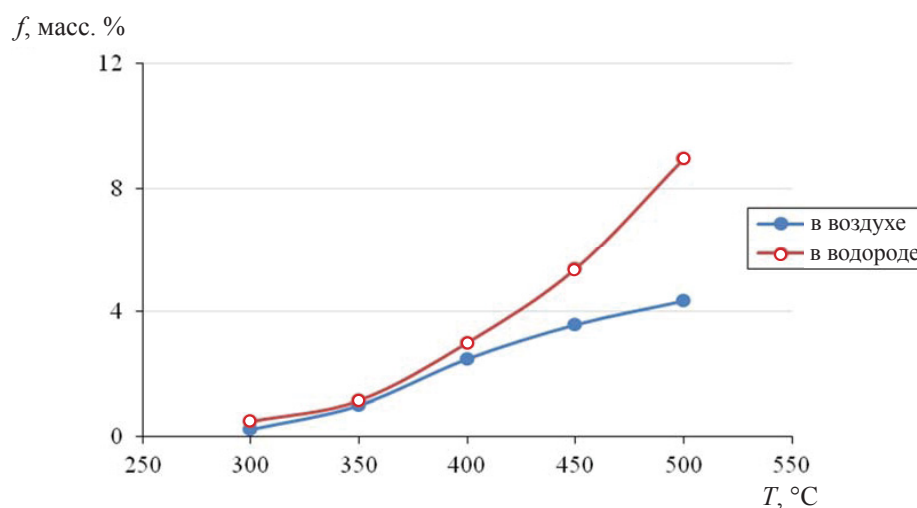


Рис. 4. Влияние температуры на выход бензола на катализаторе NH_4 (ЦВМ)

Необходимо отметить, что в двух сериях опыта образование кокса незначительно, что является немаловажным и позволяет говорить о большом межрегенерационном периоде данной цеолитной системы.

Таким образом, из совместного анализа двух серий опытов можно сделать вывод, что наиболее целесообразно использование изучаемой цеолитной системы при её активации в водороде. Показано, что в зависимости от температуры изучаемая цеолитная система может быть использована для различных процессов (изомеризация, риформинг, каталитический крекинг).

Список литературы

1. Кузьмина Р. И., Афонин А. А., Ливенцев В. Т., Аниськова Т. В. Модифицированные высококремнистые цеолитные катализаторы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 23–26.

2. Кузьмина Р. И., Аниськова Т. В., Филипенко А. Ю., Степанов М. Ю. Влияние параметров активации висмутхромцеолитной системы на превращение *n*-гексана // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 65–68.
3. Алиев Р. Р., Ёлишин Н. А. Стратегия усовершенствования процесса гидроочистки нефтяных фракций // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С. 8–10.
4. Смирнов В. К., Талисман Е. Л., Капустин В. М., Бабаева И. А. Промышленный опыт среднетемпературной изомеризации легкой бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 2. С. 14–17.
5. Степанов В. Г., Ионе К. Г. Цеолитные катализаторы в процессах переработки углеводородного сырья в высокооктановые автобензины // Хим. пром-сть. 1996. № 3. С. 59–70.
6. Еришов М. А., Емельянов В. Е., Климов Н. А., Клейменов А. В., Кондрашев Д. О., Головачев В. А. Разработка нового неэтилированного авиационного бензина // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 3–6.



7. Величина Л. М., Восмеригов А. В. Облагораживание прямогонной бензиновой фракции нефти на ренийсодержащих цеолитах типа ZSM-5 // Нефтепереработка и нефтехимия. 2017. № 5. С. 7–13.
8. Database of Zeolite Structures. URL: www.iza-structure.org/databases (дата обращения: 15.01.18).
9. Пат. RU 22555879. Способ модифицирования кристаллического цеолита типа ZSM-5 и применение полученного цеолита с дезактивированной внешней поверхностью / Попов А. Г. – № 2013153141/05; заявл. 29.11.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. № 19.
10. Пат. 2471854 RU. Катализатор для риформинга и способ его приготовления / Красий Б. В., Козлова Е. Г., Сорокин И. И., Марышев В. Б., Осадченко А. И. – № 2011150736/04; заявл. 10.01.2013; опубл. 10.01.2013, Бюл. № 1.
11. Смит Дж. В. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / под ред. Дж. Рабо. М. : Мир, 1980.
12. Shrivastava S., Bera T., Roy A., Singh G., Ramachandra-rao P., Dash D. Characterization of enhanced antibacterial effects of novel silver nanoparticles // Nanotechnology. 2007. № 18. P. 1–9.

Features of the Reactions of n-hexane on the Catalyst NH₄(ZHM)

N. I. Komarova, M. O. Taraskin, T. V. Aniskova

Nina I. Komarova, ORCID 0000-0001-9888-8471, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, komarova.ni@mail.ru

Maxim O. Taraskin, ORCID 0000-0002-5673-3241, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, m_taraskin@bk.ru

Tatyana V. Aniskova, ORCID 0000-0003-1988-323X, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, aniskovatv@mail.ru

The process of catalytic reforming remains one of the main processes of the modern petrochemical industry, allowing for obtain commodity products – gasoline, with high detonation resistance and raw materials for the petrochemical industry – aromatic hydrocarbons. One of the most important tasks of improving the reforming process is the development of new efficient catalytic systems that don't have noble metals in their composition. In this connection, the aim of the work was to study the influence of the activation parameters of zeolite NH₄(ZHM) and the process on the results of the conversion of n-hexane. The study was carried out on a laboratory installation with a flow-through type reactor with a stationary catalyst bed. N-hexane was used as the raw material. The total analysis of the products allows us to say that this zeolite, both when activated in a stream of air and in a current of hydrogen, is a suitable matrix for further promotion by various metals, which makes it possible to obtain high-octane components of automotive gasolines. It is most expedient to use the zeolite system under study when it is activated in hydrogen. The studied zeolite system can be used for various processes (isomerization, reforming, catalytic cracking).

Key words: zeolites, catalysts, structure, composition, catalytic reforming.

Образец для цитирования:

Комарова Н. И., Тараскин М. О., Аниськова Т. В. Особенности превращения n-гексана на катализаторе NH₄(ЦВМ) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 140–144. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144.

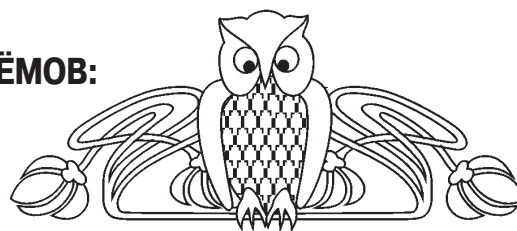
Cite this article as:

Komarova N. I., Taraskin M. O., Aniskova T. V. Features of the Reactions of n-hexane on the Catalyst NH₄(ZHM). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 140–144 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-140-144.



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 2)



Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, директор ООО «АКРИПОЛ», Саратов, bta@acrypol.ru

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

Разливы нефти при авариях танкеров и трубопроводов представляют серьёзную угрозу для окружающей среды, приводят к потере энергоносителей и сильно загрязняют морскую воду. Одним из эффективных средств ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции. Осуществлён поиск и проведён анализ научно-технической литературы на английском языке за 2000–2017 гг., посвящённой проблеме разработки сорбентов на основе полимерных материалов, предназначенных для сбора (абсорбции) разлитой нефти и нефтепродуктов с поверхности водоёмов с возможностью последующей рекуперации полезного продукта. Во второй части обзора собраны сведения о менее представленных в литературе полимерных сорбционных материалах (полипропилен, полистирол, сополимеры стирола, полиуретан, меламина-формальдегидная смола, полиалкоксисиланы, хитозан, петрогели, полиакриламид, а также полимеры, применяемые для модификация неорганических субстратов – поливинилпирролидон, полиуретан-полидиметилсилоксан, политетрафторэтилен), даны характеристики предлагаемых сорбентов. Максимальная сорбция для рассмотренных материалов достигает: по нефти – 158 г/г (UFC-пена на основе полимеламинформальдегидных пеноматериалов), по хлороформу – 160 г/г (полиуретановая губка, покрытая оксидом графена) и 163 г/г (супергидрофобная силанизированная меламина губка). Оценена перспективность применения сорбентов указанных классов для очистки поверхностей водоёмов от нефтяных разливов.

Ключевые слова: полимер, сорбент, нефть, полипропилен, полистирол, сополимеры стирола, полиуретан, меламина-формальдегидная смола, полиалкоксисиланы, хитозан, петрогель, полиакриламид.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153

(Часть 1. Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 36–44).

Разливы нефти при авариях представляют угрозу для окружающей среды, сильно загрязняя морскую воду. Исследования по ликвидации последствий нефтяных аварий включают экспери-

менты по оценке эффективности и экономичности различных методов защиты и очистки морской воды. Одним из наиболее важных способов ликвидации разливов нефти по поверхности водоёмов является её механическое извлечение по механизму сорбции.

В первой части настоящего обзора рассматривались нефтесорбенты трёх классов: целлюлозные материалы, акрилатные сополимеры и синтетические каучуки, которым за последние десятилетия посвящено наибольшее число работ в англоязычной литературе. Задачей второй части является рассмотрение остальных материалов для сорбции нефти с поверхности водоёмов.

Полипропилен

В статье [1] изучали абсорбционные свойства коммерческого волокна из полипропилена (нетканый материал). Абсорбционную ёмкость оценивали на различных типах нефтепродуктов. Полипропиленовый материал показал наивысшую абсорбционную ёмкость из всех материалов: 4–4.5 г/г, в зависимости от типа нефти и условий (исследовали ещё коммерческий целлюлозный материал из обработанной древесины и три коммерческих сорта вспученного минерала перлита с острова Милош).

Некоторые авторы [2] считают полипропилен идеальным материалом для сорбции нефти при её разливе из-за его низкой плотности, слабого водопоглощения и хорошей физической и химической стойкости. Оценивали различные виды полипропиленовых нетканых волоконных сорбентов с точки зрения нефтесорбционных свойств и удержания нефти. Наиболее важными факторами для сорбентов из нетканого полипропиленового материала являются диаметр волокна, пористость сорбента и вязкость нефти. У сорбента с более высокой пористостью отмечалась более высокая начальная сорбция. Удержание нефти имело три фазы: в первую минуту скорость высвобождения была очень высокой, затем выпуск нефти уменьшался («переходная зона»), а в последний период был устойчив. Тяжёлая нефть показала низкий уровень высвобождения по сравнению с более лёгкой для всех сорбентов. Максимальное нефтепоглощение достигало 14–15 г/г.



Волоконные сборки, состоящие из натуральных и синтетических волокон, а также смеси натуральных и синтетических волокон были предметом изучения статьи [3], для сорбции брали нефть высокой плотности и дизельное топливо. Из 100% полипропиленовых, капковых и молочайных волокон изготавливали ряд наполненных волоконных материалов и ещё один ряд связанных структурных волоконных сборок был изготовлен из смеси капок–полипропилен в соотношении 70/30 и смеси из молочайных и полипропиленовых волокон 70/30. Высокая пористость волоконныхборок указывала на высокую сорбционную ёмкость. Сборка полипропиленового волокна продемонстрировала самую высокую сорбционную ёмкость (16–18 г/г). При более высокой пористости (выше 0,98) сорбционная ёмкость материала ухудшалась из-за крупных межволоконных пор. Все волоконные сборки показали более высокую сорбционную ёмкость к нефти высокой плотности по сравнению с дизельным топливом.

Полистирол

Разработан простой метод получения супергидрофобных и суперолеофильных поверхностей полистирола (ПС) без химической модификации [4]. Распылением раствора ПС на большую площадь подложки любого типа формировали шероховатую плёнку, состоящую из микрокристаллических и нановолоконных смешанных структур. В частности, 10%-ный раствор ПС наносили на сетку из нержавеющей стали с размером пор 300 мкм. Такие структуры с уникальными свойствами смачиваемости могут использоваться для сепарации нефти и воды и в качестве нефтяных сорбентов.

Волокна из нанопористого полистирола, получаемые электроформованием, могут служить синтетическим олеофильно-гидрофобным сорбентом [5]. Изучали абсорбцию машинного масла, масла подсолнечника и бобовых (113,87, 111,80 и 96,89 г/г для машинного, бобового и подсолнечного масла соответственно). Сорбционная ёмкость ПС была примерно в 3–4 раза выше, чем у нетканых полипропиленовых волокнистых матов и природных сорбентов. Исследовали механизм сорбции нефти и её кинетику. Новый нанопористый материал перспективен для использования при очистке сточных вод, ликвидации последствий нефтяных катастроф и в защите окружающей среды.

Получение недорогого материала с высокой нефтесорбцией, состоящего из полистирольных электроформованных волокон, описано в статье [6]. Его сорбционная ёмкость и селективность

разделения нефть/вода определяются в основном диаметром волокна и пористостью его поверхности. Нефтесорбционная ёмкость ПС сорбента с волокнами малого диаметра и пористой структурой поверхности широко варьировала: от 7,13 г/г для дизельного топлива и 81,40 г/г для силиконового масла до 112,30 г/г для арахисового масла и 131,63 г/г для машинного масла. Этот тонковолокнистый высокопористый ПС сорбент также показал хорошую селективность разделения нефть/вода, что делает его пригодным для очистки разливов нефти.

Сополимеры стирола

В работе [7] методом суспензионной сополимеризации синтезировали смолу с высоким нефтепоглощением и низкой степенью сшивания. Использовали различные соотношения мономеров, содержания сшивающего агента, инициатора, отношения вода–нефть для нахождения оптимальных условий реакции. Наибольшая абсорбционная ёмкость смолы составляла около 11,5 г/г для дизельного топлива, а время насыщения – 3 сут, когда условия процесса были следующими: отношение стирола к этилен-пропилен-диеновому терполимеру 40/60 масс./масс., количество сшивающего агента дивинилбензола 1,0 масс.%, количество пероксида бензоила 1,0 масс.% скорость перемешивания 500 об/мин и соотношение вода–нефть 5:1. Нефтепоглощающую смолу можно неоднократно использовать после экстракции нефти этанолом. Процесс сорбции соответствовал уравнению кинетики первого порядка.

Новый эффективный нефтесорбент, состоящий из поливинилхлоридно(ПВХ)-полистирольного волокна, был изготовлен методом электроформования [8]. Исследованы его сорбционная ёмкость, селективность разделения нефть/вода и механизм сорбции нефти. Сорбционная ёмкость сорбента ПВХ/ПС для машинного масла, арахисового масла, дизельного топлива и этиленгликоля составила 146, 119, 38 и 81 г/г соответственно, что примерно в 5–9 раз больше, чем у промышленного полипропиленового сорбента. Для смесей масло/вода эти значения составляли 149, 107 и 37 г/г для машинного масла, арахисового масла и дизельного топлива соответственно. Сорбент ПВХ/ПС также обладает высокой селективностью разделения нефть/вода (около 1000) и высокой плавучестью, важной при сборе нефти на воде. Анализ СЭМ показал, что ключом к высокой ёмкости являются пустоты между волокнами. Поверхность полипропиленовых волокон была относительно гладкой. По сравнению с волокном ПВХ/ПС пустот в ПП волокне



больше. Пористость ПП и ПВХ/ПС составила 90,2 и 99,7% соответственно. Электропряденый сорбент ПВХ/ПС, по мнению авторов, – лучшая альтернатива широко используемому ПП сорбенту для очистки нефтяных разливов.

Синтезируются и более сложные сополимеры. Так, в работе [9] получили сшитый полиолефиновый тройной сополимер (х-ОС-ДВБ), содержащий звенья 1-октена, стирола и дивинилбензола. Авторы назвали его суперсорбентом нефти (нефте-суперсорбирующий полимер – нефтеСАП). Его алифатические и ароматические боковые цепочки имеют схожие параметры растворимости (олеофильные и гидрофобные свойства) с углеводородами в сырой нефти. Терполимеры х-ОС-ДВБ с заданной морфологией (аморфной, с большим свободным объёмом) и слабосвязанной структурой демонстрируют быстрое поглощение нефти и набухание в ней, достигая 45 г/г. Нефтепоглощение при набухании обратно пропорционально плотности сшивок. Сочетание селективного (без воды) поглощения нефти и механической прочности обеспечивает плавучесть, стабильность и лёгкую рекуперацию нефти. Набухший в нефти гель, содержащий более 98% нефти и всего 2% х-ОС-ДВБ, подходит и для регулярных процессов нефтепереработки. Объёмистые боковые цепочки в х-ОС-ДВБ обуславливают относительно низкую температуру деполимеризации и отсутствие остатка при нагреве до 450°C, что значительно ниже температуры первой стадии перегонки (> 600°C) в нефтепереработке. Кроме того, полиолефины являются недорогим полимерным материалом с большими производственными мощностями по всему миру.

Улучшить нефтесорбцию помогает вспенивание полимерного материала. В работе [10] оригинальным методом были получены пены полистирол-дивинилбензола (поли-Ст-ДВБ) с пористостью до 98%. Материалы обладали супергидрофобностью и олеофильностью, при этом контактный угол с водой превышал 150°, а контактный угол с нефтью приближался к 0°. Материалы, изготовленные с частицами Fe₃O₄ различных типов, имели различные иерархические структуры пор. Адсорбционная ёмкость пены по отношению к хлороформу достигала 57 г/г. Пропитанные нефтью материалы эффективно регенерируются центрифугированием с коэффициентом извлечения нефти до 90%. Монолитные полимеры, полученные оригинальной полимеризацией, подвергали 20 циклам адсорбция–центрифугирование с высокой рециклируемостью. Это делает их пригодными для

практического применения по удалению нефти.

В статье [11] синтезировали сополимер суспензионной сополимеризацией стирола и бутилакрилата. Из раствора сополимера электропрядением получали волокнистую мембрану и исследовали влияние на её свойства соотношения мономеров и параметров прядения. Полученная волокнистая мембрана может использоваться в качестве абсорбента нефти. Недостатками электропряденых полистирольных материалов являются низкая прочность при низкой температуре и низкая надёжность из-за хрупкости и недостаточной адгезии между волокнами. Однако этот материал имеет лучшие рабочие характеристики по сравнению с электропряденым чисто полистирольным материалом.

Губки и пены (полиуретан, меламин-формальдегидная смола)

Супергидрофобные губки и губчатые материалы в последнее время привлекают большое внимание в качестве сорбционных материалов для очистки разливов нефти благодаря хорошей сорбционной способности и высокой селективности. Актуально изготовление супергидрофобных губок с рециклируемостью, хорошей механической прочностью, низкой стоимостью и для крупномасштабного производства.

Авторы [12] покрывали полиуретановые губки оксидом графена. Они являются гидрофобными и олеофильными, что обуславливает высокую абсорбцию органических жидкостей. Для всех испытанных органических жидкостей поглощение было выше 80 г/г, наибольшее значение (160 г/г) достигалось для хлороформа. Кроме того, абсорбционная ёмкость губки не ухудшалась после 50-кратного повторного использования, то есть губка обладает рециклируемостью.

В статье [13] предложен простой и экономически эффективный способ изготовления супергидрофобных губок силанизацией коммерческих меламин-формальдегидных губок погружением в раствор алкилсилановых соединений. Силанизация осуществлялась по вторичным аминогруппам на поверхности губки с образованием самоорганизованных поверхностных монослоёв. Это давало возможность регулировать поверхностные свойства губок от гидрофильности до супергидрофобности с контактным углом воды 151°. Супергидрофобная силанизированная меламиновая губка сорбировала широкий спектр органических растворителей и нефтей с ёмкостью 82–163 г/г (в зависимости от полярности и плотности), показывала высокую селективность и рециклируемость с сохранением более чем 90% абсорбционной ёмкости после 1000 циклов.



Методом пиролиза и гидрофобно-модифицирующей постобработки в работе [14] получили сверхлёгкую, огнеупорную и сжимаемую пену (так называемую UFC-пену) с использованием коммерчески доступных полимеламин-формальдегидных пеноматериалов в качестве прекурсоров. Такой пеноматериал не только эффективно отделяет нефть от воды, но также обладает очень высокой абсорбционной ёмкостью (до 158 г/г). Для рециркуляции пеноматериалов благодаря их огнестойкости и сжимаемости могут применяться перегонка, сжигание и сжатие (или их комбинация) в зависимости от типа загрязнителей, что делает их универсальными и практичными абсорбентами.

Парофазным осаждением с последующей полимеризацией полипиррола и дальнейшей модификацией пальмитиновой кислотой синтезировали высокогидрофобную и высокоолеофильную губку [15]. Она имеет высокую абсорбционную ёмкость при удалении разливов нефти с поверхности воды и способна эмульгировать смеси нефть–вода. Губка может быть сжата несколько раз без повреждений, и абсорбированная нефть легко извлекается. Такая гидрофобная губка может собирать нефть из воды, как в статических, так и в турбулентных условиях. Предлагаемый метод прост и недорог.

Импрегнируемость различных сыпучих материалов в качестве наполнителей нефтепоглощающих бонов была предметом статьи [16]. Авторы подбирали материал, который характеризовался бы наименьшей гигроскопичностью и наибольшей поглощаемостью по отношению к типичным видам топлива, используемым на море. В лабораторных условиях изучались природные, минеральные и синтетические сорбенты, в том числе полиуретан низкой и высокой плотности. Образцы десяти сортов сорбента по 2 г обрабатывали одинаковым количеством дизельного топлива, мазута и морской воды в течение 5 мин. Для достоверности для сорбента, признанного наиболее гидрофобно-олеофильным, тест проводили пять раз. Полиуретан (ПУ) низкой плотности показал наилучшие результаты: 45.7 г/г для дизельного топлива, 46.6 г/г для тяжёлого топлива и 7 г/г для морской воды. Соответствующие показатели для ПУ высокой плотности составляют 4.5, 5.8 и 4.1 г/г соответственно (ср. для полипропиленового волокна: 17.7, 22.9 и 1.2 г/г). Метод, описанный в статье, может быть использован для проверки пригодности различных материалов для сбора нефтяной плёнки с поверхности воды.

Авторы [17] доказывают, что структурные параметры пор полимерных пенопластов игра-

ют фундаментальную роль для эффективного удаления нефти из воды. Функционализированные полимерные пены являются эффективными абсорбентами нефти. Экспериментальное и теоретическое исследование показало, что пенополиуретановые пены с сильно взаимосвязанными открытыми пористыми структурами и размерами пор менее 500 мкм способны достигать ёмкости нефтепоглощения до 30 г/г. Химическая функционализация пористой структуры не повышает эффективность поглощения нефти, но повышает избирательность этого процесса.

В статье [18] для удаления и рециркуляции нефти и органических растворителей с поверхности воды изготовлена супергидрофобная полиуретановая губка с использованием комбинированного метода межфазной полимеризации (МП) и молекулярной самосборки. Готовая губка обладает суперсмачивающей характеристикой суперолеофильности в атмосфере и супергидрофобностью, как в атмосфере, так и под слоем нефти. Она быстро и селективно поглощает различные виды нефтей – до 29,9 г/г. Благодаря ковалентной комбинации скелета губки и тонкой полиамидной плёнки после МП супергидрофобные губки могут быть повторно использованы для разделения нефти и воды в течение 500 циклов без потери супергидрофобности, демонстрируя наивысшую рециклируемость среди известных абсорбентов. Такую губку также можно использовать для непрерывного поглощения и вытеснения нефти и органических растворителей с водных поверхностей с помощью вакуумного насоса. Всё это делает заявляемый материал перспективным для очистки разливов нефти.

Полиалкоксисиланы

Авторы [19] предлагают новый тип нефтесорбента – полидиметилсилоксан (ПДМС) с высокой сорбционной ёмкостью и хорошей рециклируемостью. Сорбенты ПДМС имеют взаимосвязанные поры и способный набухать скелет, тем самым объединяя преимущества пористых материалов и гелей. Их адсорбционная ёмкость варьирует от 4 до 34 г/г для различных масел и нефтей. Благодаря гидрофобности и олеофильности, сорбенты ПДМС могут селективно удалять нефть из нефтесодержащей воды, а процесс адсорбции очень быстр (~10 с). Адсорбированная нефть может быть извлечена путём сжатия сорбентов, которые повторно используются до 20 раз, с небольшой потерей адсорбционной ёмкости и веса.

В статье [20] конденсацией циклоалифатического гликоля (UNOXOL) с различной длиной алкилтриэтоксисилановой цепи синтезированы



полиалкоксисилановые органогели с высокой абсорбционной ёмкостью. Наиболее высокая абсорбирующая ёмкость полиалкоксисилановых гелей на основе UNOXOL и додецилтриэтоксисилана такова: 295% – для гексана, 389% – для евродизельного топлива, 428% – для сырой нефти, 652% – для бензина, 792% – для бензола, 792% – для толуола, 868% – для тетрагидрофурана и 1060% – для дихлорметана. Благодаря своей гидрофобной структуре полиалкоксисилановые органогели могут избирательно абсорбировать сырую нефть из воды, по меньшей мере, девять раз.

В работе [21] методом объёмной поликонденсации 1,3-бензолдиметанола с алкоксисиланами различных длин цепи при 160°C (без катализатора) получены новые полиалкоксисиланы с высоким нефтепоглощением. Эксперименты по набуханию в различных растворителях показали, что сшитые полиалкоксисиланы могут использоваться в качестве сорбентов нефти и получаемых из неё органических растворителей. Абсорбционная ёмкость полиалкоксисиланов составляла 50–725% для различных органических растворителей и производных нефти (бензин и дизельное топливо).

Синтезируются и органо-неорганические гибридные гели, например, конденсацией линейного алифатического диола (1,8-октандиола) [22]. Авторы варьировали длину цепи алкилтриэтоксисиланов (от этилтриэтоксисилана до гексадецилтриметоксисилана) в процессе полимеризации в объёме (без инициатора, активатора, катализатора и растворителя). Гибридные гели обладают способностью к быстрой абсорбции и превосходной рециклируемостью. Хорошая селективность, высокая термическая стабильность, низкая плотность и отличная рециклируемость обеспечивают применение этих материалов для селективного удаления нефти.

Хитозан

Аминополисахарид хитозан очень популярен в наши дни, особенно широкое применение он находит в медицине и косметике. В статье [23] путём сшивания и сублимационной сушки получили сшитый аэрогель хитозана в качестве экологически чистого сорбента. По сравнению с обычными сорбентами пористый аэрогель хитозана обладает уникальными свойствами – низкой плотностью (0,0283 г/см³), высокой пористостью (97–98%) и высокой адсорбцией. Аэрогель хитозана также повторно используем и эластичен с максимальным восстановлением толщины после снятия нагрузки (до 96,8% от первоначальной). Он выказал высокую адсорбционную ёмкость для сырой нефти и дизельного топлива: 41,07

и 31,07 г/г соответственно. Аэрогель может абсорбировать широкий диапазон органических растворителей и нефтей с ёмкостью до 40 г/г (в зависимости от их плотности и вязкости).

Петрогели

В статье [24] вводится новый класс полимерных сорбентов, названных авторами «петрогелями». Это гидрофобные сорбенты на основе полиолефинов, селективно поглощающие молекулы углеводородов (нефти) в воде, в отличие от гидрогелей, поглощающих водные растворы. Проведено систематическое исследование полиолефиновых сополимеров, имеющих сильно набухающую сетку, но не растворяющихся в углеводородах при температуре окружающей среды. Они включают в себя ряд полукристаллических термопластов полиэтиленполи-1-октена (металлоцен-ЛПЭНП) с низкой кристаллическостью, температурой плавления и различной морфологией (гранулы, плёнка, пена) и набором поперечно-сшитых аморфных эластомеров поли-1-децен-со-дивинилбензола (х-Д-ДВБ) с низкой плотностью сшивок. Абсорбцию изучали на чистых углеводородах (толуоле и гептане), очищенных нефтепродуктах (бензине и дизельном топливе) и сырой нефти сорта Alaska North Slope (ANS). В хорошем растворителе (абсорбате) абсорбционная ёмкость в основном контролируется структурой сетки. Максимальная сорбционная ёмкость полукристаллического ЛПЭНП и аморфного х-Д-ДВБ эластомеров в толуоле может достигать 35 и 43 г/г соответственно. Благодаря пене на основе ЛПЭНП впервые удалось достичь абсорбционной ёмкости по сырой нефти ANS более 26 г/г.

Полиакриламид

В статье [25] сшиванием в растворе с использованием триацетата хрома получены новые полувзаимопроникающие полимерные сетчатые (полу-ВПС) гидрогели на основе частично гидролизованного полиакриламида (ГПАМ) и поливинилового спирта (ПВС). Исследовано влияние содержания ПВС на процесс гелеобразования и набухание в водопроводной воде и различных электролитных растворах. Коэффициент набухания полу-ВПС гелей в водопроводной воде уменьшался с ростом концентрации ПВС. Однако полу-ВПС гели показали более низкий коэффициент чувствительности к солям в воде из нефтерезервуаров по сравнению с ГПАМ-гелями. Поэтому они более пригодны для приложений в добыче нефти.

Создана также прочная термочувствительная полимерная мембрана комбинацией эластичного полиуретанового (ТПУ) полотна из



микроволокна и поли-*N*-изопропилакриламида (ПМИПАМ) [26]. Гидрогель ПМИПАМ равномерно покрывал поверхность микроволокна ТПУ, усиливая смачиваемость мембраны ТПУ-ПМИПАМ за счёт иерархической структуры и повышенной шероховатости поверхности. Мембрана ТПУ-ПМИПАМ обладает переключаемой супергидрофильностью и супергидрофобностью при изменении температуры от 25 до 45°C. Она обладает способностью разделять 1 масс. % эмульсии нефть-в-воде и 1 вес. % эмульсии вода-в-нефти при 25 и 45°C соответственно, с высокой эффективностью разделения ($\geq 99,26\%$). Кроме того, композитные мембраны обладают превосходными механическими свойствами: высокой гибкостью и механической прочностью. Разработанные композитные мембраны перспективны для практического высокоэффективного разделения нефти и воды.

Модификация неорганических субстратов полимерами (поливинилпирролидон, полиуретан-полидиметилсилоксан, политетрафторэтилен)

В работе [27] свободнорадикальной полимеризацией прививали винилпирролидон на поверхность мембраны из диоксида циркония. Такая модификация снижала пористость до ~25–28% (по гидравлической проницаемости). Полученная ультрафильтрационная мембрана с керамическим наполнителем (CSP) пригодна для обработки микроэмульсий нефть-в-воде (н/в). Удаление нефти было выше для мембран с меньшим размером пор.

В то время как исходная мембрана из диоксида циркония необратимо загрязнялась после обработки микроэмульсии н/в в течение короткого периода времени, мембраны CSP сохраняли фильтрационную гидравлическую проницаемость после многих циклов фильтрации. Предлагаемая модификация поверхности эффективна для предотвращения необратимого загрязнения мембраны, несмотря на значительную шероховатость поверхности. По сравнению с исходной мембраной удаление нефти мембраной CSP увеличилось более чем вдвое для капель нефти размером 18–66 нм.

Авторы [28] отмечают, что ещё не проводилось исследований поверхностей с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами одновременно. Они изготовили сетчатую плёнку с супергидрофобными и суперолеофильными свойствами одновременно посредством простого и экономичного метода распыления и сушки. Формировали микро- и наноструктурные шероховатые поверхности из фторсодержащего ма-

териала. Разделение дизельного топлива и воды было очень эффективным. Такая плёнка может использоваться для разделения нефти и воды, являясь альтернативой существующим методам.

Методика такова. Готовили гомогенную эмульсию, содержащую тефлон (политетрафторэтилен, ПТФЭ, 30 масс.%), адгезив (поливинилацетат, ПВА, 10 масс.%), диспергатор (ПВС, 8 масс.%), ПАВ (додецилбензолсульфонат натрия, ДДБС, 2 масс.%) и дисперсионную среду (дистиллированная вода, 50 масс.%) путём смешения в соответствующей пропорции и тщательного перемешивания. Сетки из нержавеющей стали (диаметр пор 30–420 мкм) очищали для удаления ржавчины, промывали и сушили. Эмульсию затем равномерно наносили на сетку распылением сухим сжатым воздухом (0,6 МПа). Покрытую сетку помещали в печь при 350°C примерно на 30 мин, чтобы разложить адгезив, диспергатор и ПАВ до газов (H_2O и CO_2) и испарить растворитель. В результате получали сетчатую плёнку с шероховатой поверхностью, состоящей в основном из ПТФЭ с низкой поверхностной энергией.

Применяется также золь-гель синтез. Так, в статье [29] изготавливали пористую керамическую трубку с супергидрофобной и суперолеофильной поверхностью с его помощью, а затем модифицировали поверхность полиуретаном и полидиметилсилоксаном. Конструировали нефть-водный сепаратор, чтобы охарактеризовать эффективность и скорость разделения фаз. Краевой угол капель воды на поверхности такой трубки составлял $161,2^\circ$, а керосин смачивал поверхность абсолютно, вызывая при этом уменьшение угла смачивания воды до $123,3^\circ$. Кажущиеся контактные углы увеличиваются с усилением шероховатости поверхности. Всё это можно использовать для регенерации нефти из нефтесодержащих вод.

Предметом работы [30] являются магнитные наноконпозиты – наночастицы оксида железа, покрытые гидрофильным поливинилпирролидоном (ПВП). Они легко синтезируются и недороги. Стойкое поливинилпирролидоновое покрытие минимизирует изменения окружающей среды наночастиц в результате возможной агрегации и других процессов. Оксид железа обеспечивает эффективные магнитные свойства, причём ПВП и оксид железа обладают низкой токсичностью. Эти наночастицы обеспечили количественное (около 100%) удаление нефти в оптимизированных (искусственных) условиях. Лёгкость синтеза и простота использования представляют собой значительное улучшение по сравнению с существующими технологиями.



В работе [31] для извлечения нефти из эмульсии нефть-в-воде изготовили гибридный материал (композит циркония-хитозана). Оптимизированы различные параметры для достижения максимальной сорбции. Максимальный процент удаления нефти с использованием такого сорбента наблюдался при pH 3,0 и минимальном времени контакта 50 мин.

С использованием одноступенчатого метода золь-гель-инкапсуляции получены новые магнитные наносорбенты, состоящие из наночастиц магнетита, функционализированных гибридными хитозан-силиконовыми оболочками [32]. Физические методы подтвердили модификацию оболочек частиц макромолекулами хитозана, ковалентно связанными с кремнистыми доменами. Такие гибридные частицы могут эффективно адсорбировать из воды неполярные органические растворители, что обусловлено наличием макромолекул хитозана, привитых на поверхности частиц. Это новый тип сорбентов с перспективой применения для удаления нефти из воды с использованием магнитной сепарации.

Другие нефтесорбенты

Авторы [33] сополимеризовали мономеры октена (ОК) и тетрадецена (ТД) с малеиновым ангидридом (МА) при низкой конверсии (менее 10%). Мономеры сополимеризовали с различными мольными процентами МА и ОК или ТД (90/10, 70/30, 50/50 и 10/90) с бензоилпероксидом в качестве инициатора для получения сополимеров разных составов. Сшитые сополимеры МА/ТД и МА/ОК (50:50 моль/моль) получали конденсацией линейных сополимеров с различными гликолями. Те же авторы [34] получили сшитый сополимер октадецена (ОД) и малеинового ангидрида МА/ОД (50:50 моль/моль) конденсацией соответствующего линейного сополимера с различными гликолями (в качестве сшивающих агентов использовали этиленгликоль и полиэтиленгликоли с разной молекулярной массой). Изучали влияние типа гликоля, состава, содержания сшивающего агента и типа нефти на набухание в ней сшитых сополимеров. Для синтезированных сорбентов оценивали параметры набухания, такие как максимальная нефтепоглощающая ёмкость, характерное время набухания и константа скорости набухания.

В статье [35] получали высокопористый аэрогель поливинилиденфторида (ПВДФ), который является супергидрофобным и суперолеофильным, посредством процесса индуцированной паром фазовой инверсии. Аэрогель ПВДФ имеет контактный угол с водой, равный 151° , и может почти мгновенно адсорбировать нефть.

Благодаря иерархической микронаноструктуре как свободная от ПАВ, так и стабилизированная ПАВ эмульсия нефть-в-воде может эффективно разделяться аэрогелем ПВДФ под действием силы тяжести, с хорошим потоком и высокой чистотой фильтрата (до 99,99%). Аэрогель ПВДФ также обладает умеренной нефтепоглощающей ёмкостью 3–7 г/г для различных типов нефти. Кроме того, он обладает высокой устойчивостью к концентрированному щелочному раствору благодаря своей супергидрофобности. Исследована возможность повторного использования при разделении нефти и воды и абсорбции нефти, а также механические свойства. Как несшитый термопластичный полимер, аэрогель ПВДФ можно легко перерабатывать, повторно использовать и преобразовывать в любую форму. Этот тип аэрогеля может использоваться для очистки разливов нефти.

В работе [36] ряд политетрагидрофуранов (ПТГФ) с различными молекулярными массами конденсировали с трис[3-(триметоксисилил)пропил] изоциануратом (ICS) для создания сшитой трёхмерной сетки нефтяных сорбентов с высокой абсорбционной ёмкостью. Полученные сорбенты сильно и быстро набухали в дихлорметане, тетрагидрофуране, ацетоне, трет-бутилметилом эфире, бензине, дизельном топливе и сырой нефти. Рекуперация поглощённых жидкостей с загрязнённых поверхностей, особенно из воды, и регенерация сорбентов после нескольких применений оказались эффективными. Сеточная структура на основе ПТГФ с высокой нефтеабсорбирующей ёмкостью и повторным использованием может применяться в качестве нефтеабсорбента для удаления органических жидкостей с места разлива.

Подводя итоги, следует отметить, что авторы обзореваемых работ измеряли сорбционную ёмкость относительно различных «масел» (oil), имея в виду гидрофобные жидкости в целом, и не всегда именно нефть. Это затрудняет сравнение и выявление лучшего нефтесорбента. Так, максимальная сорбционная ёмкость в данной части обзора составляла 163 г/г (супергидрофобная силанизированная меламина губка [13]), но это сорбция хлороформа. Следующая за ней величина, 160 г/г (полиуретановая губка, покрытая оксидом графена [12]), также относится к хлороформу. Наибольшая сорбция, относящаяся именно к нефти, составляет 158 г/г (UFC-пена на основе полимеламин-формальдегидных пеноматериалов [14]). Однако она существенно уступает «рекорду» сорбции 450 г/г, приведённому в первой части настоящего обзора (стирол-акрилат-



ный сополимер, физически сшитый введением полибутадиена).

Поскольку все обозреваемые работы не вышли из лабораторной стадии, вопрос о коммерческой рентабельности того или иного нефтесорбента и соотношении «цена/качество» остаётся открытым.

(Продолжение следует)

Благодарности

Работа выполнена в рамках договора (№ 17/1105-1 от 11.05.2017) между Саратовским национальным исследовательским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «АКРИПОЛ» в 2017 г.

Список литературы

1. Teas Ch., 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.
2. Wei Q. F., Mather R. R., Fotheringham A. F., Yang R. D. Evaluation of nonwoven polypropylene oil sorbents in marine oil-spill recovery // *Marine Pollution Bull.* 2003. Vol. 46, № 6. P. 780–783.
3. Rengasamy R. S., Das D., Karan C. P. Study of oil sorption behavior of filled and structured fiber assemblies made from polypropylene, kapok and milkweed fibers // *J. Hazardous Materials*. 2011. Vol. 186, № 1. P. 526–532.
4. Tu C. W., Tsai C. H., Wang C. F., Kuo S. W., Chang F. C. Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polystyrene surfaces by a facile one-step method // *Macromolecular Rapid Comm.* 2007. Vol. 28, № 23. P. 2262–2266.
5. Lin J., Shang Y., Ding B., Yang J., Yu J., Al-Deyab S. S. Nanoporous polystyrene fibers for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bull.* 2012. Vol. 64, № 2. P. 347–352.
6. Wu J., Wang N., Wang L., Dong H., Zhao Y. Electrospun porous structure fibrous film with high oil adsorption capacity // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2012. Vol. 4, № 6. P. 3207–3212.
7. Zhou X.-M., Chuai C.-Z. Synthesis and Characterization of a Novel High-Oil-Absorbing Resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 3321–3325.
8. Zhu H., Qiu S., Jiang W., Wu D., Zhang C. Evaluation of electrospun polyvinyl chloride/polystyrene fibers as sorbent materials for oil spill cleanup // *Env. Sci. & Technol.* 2011. Vol. 45, № 10. P. 4527–4531.
9. Yuan X., Chung T.C.M. Novel solution to oil spill recovery: using thermodegradable polyolefin oil superabsorbent polymer (oil-SAP) // *Energy & Fuels*. 2012. Vol. 26, № 8. P. 4896–4902.
10. Zhang N., Zhong S., Zhou X., Jiang W., Wang T., Fu J. superhydrophobic P (St-DVB) foam prepared by the high internal phase emulsion technique for oil spill recovery // *Chemical Engineering Journal*. 2016. Vol. 298. P. 117–124.
11. Xu N., Cao J., Lu Y. The electrospinning of the copolymer of styrene and butyl acrylate for its application as oil absorbent // *SpringerPlus*. 2016. Vol. 5, № 1. P. 1383.
12. Liu Y., Ma J., Wu T., Wang X., Huang G., Liu Y., Qiu H., Li Y., Wang W., Gao J. Cost-effective reduced graphene oxide-coated polyurethane sponge as a highly efficient and reusable oil-absorbent // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 20. P. 10018–10026.
13. Pham V. H., Dickerson J. H. Superhydrophobic silanized melamine sponges as high efficiency oil absorbent materials // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, № 16. P. 14181–14188.
14. Yang Y., Deng Y., Tonga Z., Wang C. Multifunctional foams derived from poly (melamine formaldehyde) as recyclable oil absorbents // *J. Materials Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 26. P. 9994–9999.
15. Khosravi M., Azizian S. Synthesis of a Novel Highly Oleophilic and Highly Hydrophobic Sponge for Rapid Oil Spill Cleanup // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7, № 45. P. 25326–25333.
16. Guźlińska E., Kończewicz W., Otremba Z., Trojnar D. Test of the suitability of chosen materials in terms of their use for removing oil spillage from the water environment // *J. KONES*. 2016. Vol. 23, № 3. P. 171–176.
17. Pinto J., Athanassiou A., Fragouli D. Effect of the porous structure of polymer foams on the remediation of oil spills // *J. Phys. D : Appl. Phys.* 2016. Vol. 49, № 14. P. 145601.
18. Zhang L., Xu L., Sun Y., Yang N. Robust and Durable Superhydrophobic Polyurethane Sponge for Oil/Water Separation // *Industrial & Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, № 43. P. 11260–11268.
19. Zhang A., Chen M., Du C., Guo H., Bai H., Li L. Poly (dimethylsiloxane) Oil Absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton // *ACS Appl. Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5, № 20. P. 10201–10206.
20. Aydin G. O., Sonmez H. B. Hydrophobic poly (alkoxysilane) organogels as sorbent material for oil spill cleanup // *Marine Pollution Bull.* 2015. Vol. 96, № 1. P. 155–164.
21. Kizil S., Karadag K., Aydin G.O., Sonmez H.B. Poly (alkoxysilane) reusable organogels for removal of oil/organic solvents from water surface // *J. Environ. Management*. 2015. Vol. 149. P. 57–64.
22. Aydin G. O., Sonmez H. B. Organic-inorganic hybrid gels for the selective absorption of oils from water // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2016. Vol. 23. P. 11695–11707.
23. Li A., Lin R., Lin C., He B., Zheng T., Lu L., Cao Y. An environment-friendly and multi-functional absorbent from chitosan for organic pollutants and heavy metal ion // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 148. P. 272–280.
24. Nam C., Li H., Zhang G., Chung T.C.M. Petrogel : new hydrocarbon (oil) absorbent based on polyolefin polymers // *Macromolecules*. 2016. Vol. 49, № 15. P. 5427–5437.



25. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semi-interpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol) // *J. Macromol. Sci. Part B : Physics*. 2008. Vol. 47, № 5. P. 1017–1027.
26. Ou R., Wei J., Jiang L., Simon G. P., Wang H. Robust thermo-responsive polymer composite membrane with switchable superhydrophilicity and superhydrophobicity for efficient oil-water separation // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50, № 2. P. 906–914.
27. Faibish R. S., Cohen Y. Fouling-resistant ceramic-supported polymer membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions // *J. Membrane Sci.* 2001. Vol. 185, № 2. P. 129–143.
28. Feng L., Zhang Z., Mai Z., Ma Y., Liu B., Jiang L., Zhu D. A super-hydrophobic and super-oleophilic coating mesh film for the separation of oil and water // *Angew. Chem. Intern. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 2012–2014.
29. Su C., Xu Y., Zhang W., Liu Y., Li J. Porous ceramic membrane with superhydrophobic and superoleophilic surface for reclaiming oil from oily water // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 258, № 7. P. 2319–2323.
30. Palchoudhury S., Lead J. R. A facile and cost-effective method for separation of oil–water mixtures using polymer-coated iron oxide nanoparticles // *Environ. Sci. & Technol.* 2014. Vol. 48, № 24. P. 14558–14563.
31. Elanchezhian S.S.D., Sivasurian N., Meenakshi S. Enhancement of oil recovery using zirconium-chitosan hybrid composite by adsorptive method // *Carbohydr. Polym.* 2016. Vol. 145. P. 103–113.
32. Soares S.F., Rodrigues M.I., Trindade T., Daniel-da-Silva A. L. Chitosan-silica hybrid nanosorbents for oil removal from water // *Coll. & Surf. A : Physicochem. Eng. Aspects*. 2017. Vol. 532. P. 305–313.
33. Atta A. M., El-Hamouly S. H., Al Sabagh A. M., Gabr M. M. Crosslinking of reactive α -olefins and maleic anhydride copolymers as oil sorbers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 104. P. 871–881.
34. Atta A. M., El-Hamouly S. H., Al Sabagh A. M., Gabr M.M. Crosslinked poly(octadecene-alt-maleic anhydride) copolymers as crude oil sorbers // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 105. P. 2113–2120.
35. Chen X., Liang Y. N., Tang X.-Z., Shen W., Hu X. Additive-free poly (vinylidene fluoride) aerogel for oil/water separation and rapid oil absorption // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 308. P. 18–26.
36. Yati I., Aydin G. O., Sonmez H. B. Cross-linked po-

ly(tetrahydrofuran) as promising sorbent for organic solvent/oil spill // *J. Hazardous Materials*. 2016. Vol. 309. P. 210–218.

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 2)

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

Oil spills after tanker and pipeline accidents pose a serious threat to the environment, lead to the loss of energy carriers and severely pollute seawater. Mechanical extraction by sorption mechanism is an effective means of oil spill liquidation from the surface of reservoirs. The English 2000–2017 scientific and technical literature devoted to the design of sorbents based on polymeric materials for the collection (absorption) of spilled oil and oil products from the surface of reservoirs with the possibility of subsequent recovery of the useful product was searched and analyzed. The second part of our review is devoted to lesser-known polymeric sorption materials (polypropylene, polystyrene, styrene copolymers, polyurethane, melamine-formaldehyde resins, polyalkoxysilanes, chitosan, petrogels, polyacrylamide, and some polymers used to modify inorganic substrates – polyvinylpyrrolidone, polyurethane-polydimethylsiloxane, polytetrafluoroethylene), the characteristics of these sorbents are given. The maximum sorption capacity for these materials is as follows: 158 g/g for oil (UFC foam based on poly(melamine formaldehyde)), 160 g/g (polyurethane sponge covered with graphene oxide) and 163 g/g for chloroform (superhydrophobic silanized melamine sponge). The prospects of using the sorbents of these classes for cleaning the surfaces of reservoirs from oil spills and oil products are estimated.

Key words: polymer, sorbent, oil, polypropylene, polystyrene, styrene copolymers, polyurethane, melamine-formaldehyde resin, polyalkoxysilanes, chitosan, petrogel, polyacrylamide.

To be continued.

Acknowledgements: This work was carried out in the framework of Contract (no. 17/1105-1 from 11.05.2017) between Saratov State University and ACRYPOL Ltd.

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 2) // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 145–153. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153.

Cite this article as:

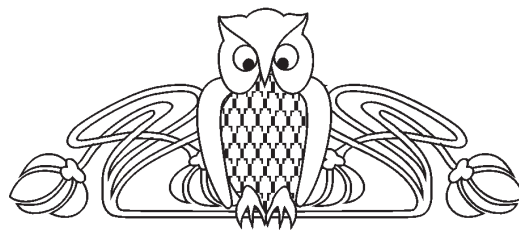
Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Polymeric Sorbents for the Collection of Oil and Oil Products from the Surface of Reservoirs: a 2000–2017 Review of the English-language Literature (Part 2). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 145–153 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-145-153.



УДК 544:[531/534+547.917+547.1-3+547.424]

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙХИТОЗАНСОДЕРЖАЩИХ ГЛИЦЕРОГИДРОГЕЛЕВЫХ ПЛАСТИН НА ОСНОВЕ *L*- И *D*-АСКОРБАТА ХИТОЗАНА

Ю. Ю. Журавлева, О. Н. Малинкина, Н. О. Гегель,
А. А. Голядкина, А. Б. Шиповская



Журавлева Юлия Юрьевна, исполнитель научного проекта, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов); магистрант Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Zhuravleva11.03@mail.ru

Малинкина Ольга Николаевна, ассистент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, инженер отдела высокомолекулярных соединений ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Olga-Malinkina@yandex.ru

Гегель Наталья Олеговна, кандидат химических наук, руководитель научного проекта, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН (Саратов); зам. начальника отдела высокомолекулярных соединений ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, GegelNO@yandex.ru

Голядкина Анастасия Александровна, кандидат физико-математических наук, начальник отдела компьютерного моделирования в биомедицине и материаловедении ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, AAGramakova@mail.ru

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, начальник отдела высокомолекулярных соединений ОНИ НС и БС, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, ShipovskayaAB@yandex.ru

Биомиметическим золь-гель синтезом с использованием тетраглицеролат кремния в качестве биосовместимого предшественника получены кремнийсодержащие глицерогидрогелевые тонкопленочные пластины на основе *L*- и *D*-аскорбата хитозана. Исследованы их деформационно-прочностные характеристики. Для всех образцов глицерогидрогелевых пластин реализуются кривые «нагрузка–удлинение», характерные для мягких пластичных полимерных материалов, не достигающих в условиях растяжения предела текучести. При разрыве материал обнаруживает характерные признаки макроскопической пластичности. Показано, что максимально реализуемые значения физико-механических параметров зависят от соотношения хитозан/предшественник. С увеличением последнего разрывная прочность возрастает, а концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве и модуля Юнга показывают экстремальный характер. Установлено, что тонкопленочные пластины на основе *D*-аскорбата хитозана имеют большую механическую прочность и эластичность при одноосном растяжении и меньшее

значение модуля Юнга по сравнению с пластинами на основе *L*-аскорбата хитозана. Полученные закономерности обсуждаются с позиции влияния хиральности *L*- и *D*-аскорбата хитозана на надмолекулярное упорядочение глицерогидрогелевых структур. Проведено сравнение механических свойств полученных пластин с биологическими тканями и ксеноматериалами.

Ключевые слова: аскорбат хитозана, золь-гель синтез, глицерогидрогелевые пластины, физико-механические свойства.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-154-162

Введение

В настоящее время гидрогелевые пленочные формы медико-фармацевтического назначения получают, как правило, на основе биологически инертных синтетических полимеров, не способных к биодеградации [1]. Не менее остра потребность и в гидрогелевых пленочных материалах на основе биодеградируемых полимеров, в частности аминополисахарида хитозана. Химическая лабильность хитозана, а также близость его свойств к функциональным качествам живых тканей [2], биоцидность (антибактериальная [3], антивирусная [4], антимикотическая [5]), антитоксичность [6], способность к ранозаживлению и регенерации тканей [7, 8], биорезорбция некоторыми ферментами человека, особенно лизоцимом [9], предопределяет возможность использования данного полимера для создания биосовместимых гидрогелевых субстратов. Однако использование химического сшивания бифункциональными реагентами (глиоксаль, глутаровый альдегид и т.п.) [10, 11], а в ряде случаев и полиэлектролитного комплексообразования при получении хитозансодержащих гидрогелей [12] снижает биоактивность получаемых материалов. В этой связи создание биологически активных гидрогелевых систем, биоподобных по своей структуре тканям организма, является актуальным и представляет практический интерес.

Одним из сравнительно новых и многообещающих направлений создания биосовместимых гибридных полисахаридсодержащих гидрогелевых материалов является биомиметическая золь-гель технология, моделирующая процесс



биоминерализации в живой природе [13–15]. В литературе имеется достаточное количество публикаций, посвященных золь-гель синтезу органо-неорганических полифункциональных гибридных структур на основе хитозана и биогенных элементов. Основное число публикаций посвящено получению, исследованию структуры и свойств биомиметических кальцийсодержащих полисахаридных материалов [16–19]. Для улучшения стабильности материала в активной среде, повышения биоактивности при сохранении биосовместимости, присущей кальцийполисахаридсодержащим биомиметикам, в структуру неорганического предшественника вводят атомы кремния [20]. Несмотря на то что биогенный микроэлемент кремний содержится в организме человека в небольшом количестве ($\sim 10^{-3}$ %), он присутствует практически во всех органах и тканях. Наиболее богаты кремнием соединительная, эпителиальная, костная и кожная ткани [21]. Имеются данные о получении каталитическим золь-гель методом гибридных кремний-полисахаридных гидрогелей с использованием в качестве полисахаридов хитина или хитозана, а в качестве предшественника – силиката натрия [14, 22], тетраметокси- и тетраэтоксисилана [23, 24], глицидоксипропилтриметоксисилана [25]. Известно также об использовании для безкаталитического золь-гель синтеза гидрогелей на основе хитозана таких биосовместимых водорастворимых предшественников, как тетрааксис(2-гидроксиэтил)ортосиликат [13] и глицеролаты кремния – тетрааксис(2,3-дигидроксипропокси)силан и его комбинации с диметилбис(2,3-дигидроксипропокси)силаном [15]. При этом авторы [13, 15] использовали разбавленные растворы хитозана, предопределяющие небольшое содержание полисахарида в гибридном органо-неорганическом гидрогелевом материале.

Ранее нами рассмотрен биомиметический золь-гель синтез кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелей с использованием глицериновых растворов тетраглицеролата кремния и умеренно концентрированных водных растворов солей хитозана с органическими и неорганическими кислотами: уксусной, гликолевой, аскорбиновой, соляной [20, 26, 27]. Оценено влияние концентрации предшественника и соли хитозана, pH среды и температуры проведения золь-гель процесса на время гелеобразования многокомпонентной хитозансодержащей системы. Охарактеризованы структурно-морфологические особенности глицерогидрогелей и их твердой фазы. Показано, что в практическом плане для синтеза фармакологически актив-

ных гидрогелей наиболее перспективны соли хитозана с фармакопейными органическими кислотами, в частности, аскорбиновой [20]. При исследовании стереоспецифичности полисолей хитозана с диастереомерами аскорбиновой кислоты установлено, что морфология конденсированной фазы *L*-аскорбата хитозана представлена анизодиаметрическими частицами с ярко выраженной оптической анизотропией, *D*-аскорбата хитозана – плотно упакованными конфокальными доменами сферической формы [28]. Обнаружено также, что гидрогелевые системы на основе *D*-аскорбата хитозана проявляют наибольшую антибактериальную активность и значительно ускоряют процессы адгезии и пролиферации клеточной культуры дермальных фибробластов.

Цель настоящей работы – изучение физико-механических свойств кремнийсодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе *L*- и *D*-аскорбата хитозана, полученных биомиметическим золь-гель синтезом с использованием тетраглицеролата кремния в качестве биосовместимого предшественника.

Экспериментальная часть

Использовали: хитозан (ХТЗ) со средневязкостной молекулярной массой 200 кДа и степенью деацелирования 82 мольн.% (ООО «Биопрогресс», РФ), поливиниловый спирт (ПВС) со средневесовой молекулярной массой 89–98 кДа и степенью гидролиза 95–99% («Sigma Aldrich», США), *L*-аскорбиновую кислоту (*L*-АскК) с 99% основного вещества (ЗАО ФП «Мелиген», РФ), *D*-аскорбиновую кислоту (*D*-АскК) с 98% основного вещества (ЗАО «Химреактив», РФ), тетраэтоксисилан ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, ООО «Экос-1», РФ), глицерин (GlyOH , ЗАО «Вектон», РФ), дистиллированную воду. Все реагенты были х.ч. и использовались без дополнительной очистки.

В экспериментах использовали свежеприготовленные водные растворы ХТЗ в *L*- и *D*-АскК концентрации 3–7 г/100 мл, которые готовили в эквимолярном соотношении $-\text{NH}_2$: АскК и отсутствия естественного освещения. Для приготовления растворов навеску порошка полимера суспендировали в расчетном количестве воды на магнитной мешалке с последующим добавлением воздушно-сухого порошка АскК. Оставляли до полного растворения при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 1 сут. При этом формировались диастереомернообогащенные соли хитозана и аскорбиновой кислоты: *L*-аскорбат хитозана (ХТЗ·*L*-АскК) и *D*-аскорбат хитозана (ХТЗ·*D*-АскК) [28]. Водные растворы ПВС концентрации 10.0 г/100 мл готовили суспендированием навески порошка



полимера в расчетном количестве воды на магнитной мешалке в течение 5 мин с последующей обработкой микроволновым излучением мощностью 850 Вт на лабораторной микроволновой системе Mars-5 (SEM Corporation, США) в течение 30–50 с.

Синтез тетраглицеролат кремния проводили переэтерификацией тетраэтоксисилана в избытке полиола без катализатора согласно работе [15]:



Реакцию этерификации тетраэтоксисилана глицерином проводили при 70–80°C и постоянном перемешивании до исчезновения границы раздела фаз. Образовавшийся этанол отгоняли при 80°C и атмосферном давлении, процесс контролировали по понижению температуры реакции (до 73°C) и по объему отогнанной азетропной смеси (~75% от теоретического значения). Оставшийся этанол удаляли при 140°C и 15 мм рт. ст. в течение 3 ч. Чистоту предшественника контролировали по отсутствию сигналов $>\text{C}=\text{O}$ и $>\text{C}=\text{C}<$ при 1705–1685 cm^{-1} , характерных для продукта термического окисления глицерина (акролеина).

Исходные гелеобразующие композиции получали смешением растворов ХТЗ в *L*- и *D*-АскК, ПВС и $\text{Si}(\text{OGly})_4 \cdot 3 \text{GlyOH}$ в массовом соотношении 4.5 : 1 : 0.5. Смесевые композиции тщательно перемешивали до гомогенности в течение 4–5 мин, помещали на горизонтальную полипропиленовую подложку из расчета 0.4 мл/см² и оставляли для протекания золь-гель процесса при 20±2°C. Гелеобразование проводили в тонком слое (0.5–5 мм) до образования формоустойчивой глицерогидрогелевой пластины. Для выражения компонентного состава кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин использовали массовое соотношение хитозан/предшественник ($C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$).

Гравиметрические измерения проводили на весах Ohaus Adventurer AR 1530 (точность взвешивания ± 0,001 г).

ИК-спектры регистрировали на вакуумном ИК-фурье-спектрометре Vertex 70 v (США) с термовариацией PIKE GladiATR и разрешением в 4 cm^{-1} , используя усреднение из 36 сканов в диапазоне 4000÷400 cm^{-1} методом НПВО. Обработка спектров осуществлялась программным обеспечением OPUS. Отнесение колебательных полос поглощения к функциональным группам выполнено с привлечением корреляционных таблиц [29].

Толщину пластин определяли микрометром Electronic Digital Outside Micrometer CT 200-521 (Китай), цена деления 10 мкм.

Фотографии образцов гидрогелей получены цифровым фотоаппаратом SONY α55 с КМОП-матрицей APS-C с разрешением 14 мегапикселей.

Упругопластические свойства оценивали на разрывной машине Instron 3342 (Германия) в режиме одноосного растяжения со скоростью 10 мм/мин, ячейка нагружения 500 Н. Образцы имели форму пластин, рабочую длину 3 см, ширину – 1 см, толщину – (0.5–0.8) мм. Физико-механические характеристики – разрывное напряжение (σ_p , МПа), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p , %) и модуль Юнга (E , МПа) – определяли из усредненных деформационных кривых «нагрузка–удлинение» ($\sigma - \epsilon$), получаемых для 5–6 образцов, с учетом их первоначальных геометрических размеров. Статистическая обработка данных выполнялась с использованием пакета прикладных компьютерных программ BLUEHILL-3 INSTRON.

Результаты и их обсуждение

Используя биомиметическую минерализацию полиолами кремния концентрированной по хитозану полимерной системы, получено десять образцов кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин – по пять образцов на основе ХТЗ·*L*-АскК и ХТЗ·*D*-АскК – при массовом соотношении хитозан/предшественник, равном $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} = 2.36, 2.03, 1.69, 1.35$ и 1.01. На рис. 1 представлены типичные фотографии полученных тонкопленочных пластин. Как видно, глицерогидрогелевые пластины достаточно эластичные и проявляют высокую конгруэнтность к поверхности со сложным рельефом.

Биомиметический золь-гель синтез, протекающий при формировании кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин, представляется следующим. При смешении водных растворов ХТЗ·*L*-(*D*-)АскК, ПВС с глицериновым раствором $\text{Si}(\text{OGly})_4$ начинается быстрый обратимый гидролиз тетраглицеролат кремния с образованием силанольных групп $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и их дальнейшая более медленная конденсация с образованием дисилоксановых группировок [30, 31]. Избыток глицерина в системе препятствует полному гидролизу прекурсора, при этом реакция конденсации приводит к формированию полисилоксановой пространственной сетки [32, 33]. Образование многочисленных межмолекулярных связей, включая водородные связи между $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ группами макромолекул



Рис. 1. Фотографии кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых тонкопленочных пластин на основе аскорбата хитозана толщиной, мм: *a* – 5, *б* – 1

ХТЗ, ПВС и $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ группами, образующимися в результате гидролиза $\text{Si}(\text{OGly})_4$ [20, 34], а также ион-ионно-водородных контактов поликатионов [35] способствует формированию органико-неорганического глицерогидрогеля. При этом образование ковалентных связей полимер–предшественник согласно [14, 36, 37] маловероятно.

В совокупности протекающие процессы определяют надмолекулярную структуру образующейся глицерогидрогелевой пластины, представленной взаимопроникающими полимерными сетками органической (ХТЗ-*L*-(*D*-)АскК + ПВС) и неорганической природы ($\dots\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv\dots$) в водно-глицеиновой среде (рис. 2).

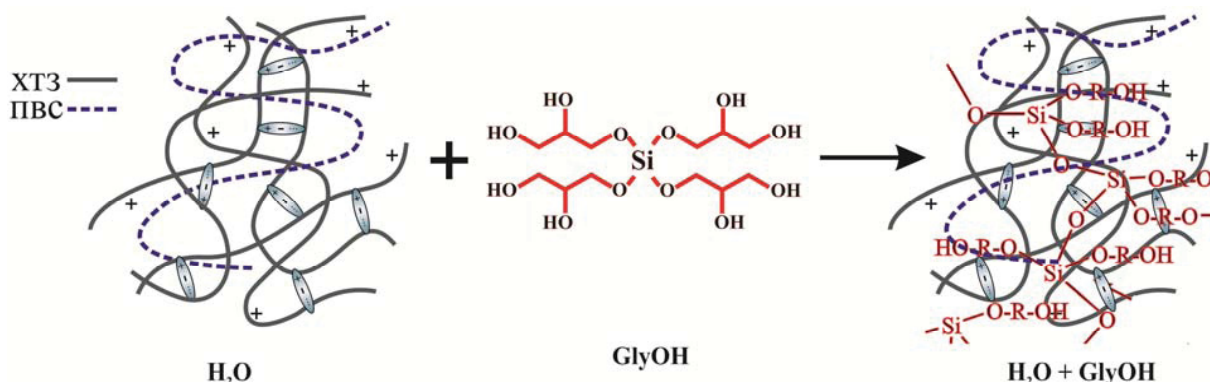


Рис. 2. Схема биомиметической минерализации полиолатами кремния концентрированной по хитозану полимерной системы с образованием кремнийхитозансодержащего глицерогидрогеля

Для всех образцов кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин реализуются кривые «нагрузка–удлинение», характерные для мягких пластичных полимерных материалов, не достигающих в условиях растяжения предела текучести (рис. 3). На кривых растяжения имеются практически равные участки упругой и вынужденно-эластической деформации. Вынужденная эластичность глицерогидрогелевых пластин имеет энтропийную природу, и деформирование образца происходит за счет распрямления свернутых участков макроцепей. При достижении критических (разрывных) значений

σ и ϵ пластина разрушается. При этом материал обнаруживает в той или иной степени характерные признаки макроскопической пластичности: деформирование происходит без образования шейки, лишь с незначительным уменьшением ширины образца; оборванные при разрыве части пластины имеют практически ровные края. Такое деформационное поведение, а также результаты сравнительного анализа диаграмм «нагрузка–удлинение» исходных и сшитых мостичными связями пленок метилцелллозы [38] подтверждают отсутствие ковалентных сшивок полимер–предшественник.

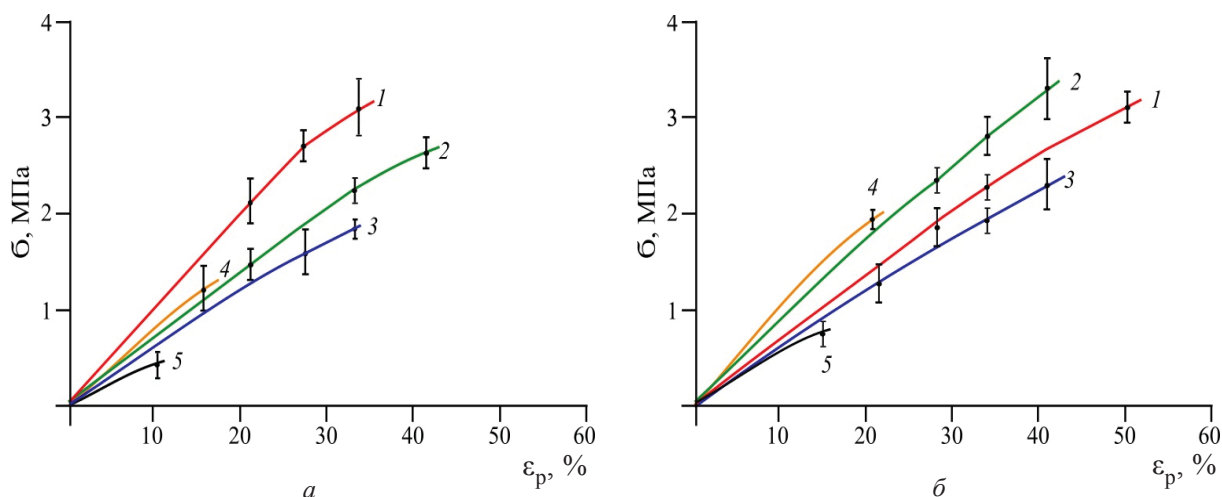


Рис. 3. Кривые «нагрузка–удлинение» при одноосном растяжении кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе ХТЗ·L-АскК (а) и ХТЗ·D-АскК (б) при $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} = 2.36$ (1), 2.03 (2), 1.69 (3), 1.35 (4) и 1.01 (5)

Подобные зависимости наблюдались при одноосном растяжении набухших пленок хитозана, сорбировавших 60–180 мас.% воды [39], пленок метилцеллюлозы [38], пластин из поливинилсилоксана Ufi Gel P («Voco», Германия) [40]. Кроме того, подобные зависимости $\sigma - \varepsilon$ реализуются для образцов ксеноперикардальной пластины (продукта химико-ферментативной обработки перикарда телянка) и человеческого сухожилия [41], яремной ксеновены [42], а также для хрящевой ткани [43].

Физико-механические характеристики образцов кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе ХТЗ·L-АскК и ХТЗ·D-АскК оценивали по трем параметрам: разрывному напряжению, относительному удлинению при разрыве и модулю Юнга. Из данных таблицы видно, что значения σ_p , ε_p и E зависят от соотношения хитозан/предшественник. С увеличением $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}}$ разрывная прочность возрастает. Концентрационные зависимости относительного удлинения при разрыве и модуля Юнга показывают экстремальный характер. До $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} = 2.03$ эластичность и упругость глицерогидрогелевых пластин возрастают, а затем понижаются. Таким образом, наиболее оптимальные значения σ_p , ε_p и E реализуются для образцов тонкопленочной пластины при соотношении $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} = 2.03$. Следует отметить, что физико-механические параметры глицерогидрогелевых пластин сопоставимы с таковыми в случае нативного перикарда и некоторых образцов ксеноперикарда [41, 44, 45], тканей человека [41, 44], а в отдельных случаях и превышают их прочностно-эластические показатели (см. таблицу).

Возрастание значений прочности, удлинения и модуля Юнга при разрыве при $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} \leq 2.03$ может быть обусловлено повышением плотности трехмерной пространственной сетки глицерогидрогеля с увеличением содержания структурообразующих высокомолекулярных компонентов, преимущественно хитозана. Однако увеличение значений разрывной прочности и одновременное уменьшение разрывного удлинения при $C_{\text{ХТЗ}}/C_{\text{Si}} > 2.03$ несколько неожиданно, поскольку возрастание прочности материала приводит, как правило, к снижению его эластичности и наоборот.

При прочих равных условиях глицерогидрогелевые пластины на основе ХТЗ·D-АскК характеризуются большей механической прочностью и эластичностью при одноосном растяжении и меньшим значением модуля Юнга по сравнению с таковыми на основе ХТЗ·L-АскК (см. таблицу). Разрывное напряжение и относительное удлинение пластин, полученных с использованием ХТЗ·D-АскК, на 20–55% и 25–45% превосходят значения этих величин для пластин на основе ХТЗ·L-АскК.

Реализация более низких значений модуля Юнга для пластин ХТЗ·L-АскК по сравнению с ХТЗ·D-АскК согласуется с характером надмолекулярного упорядочения диастереомерно-обогащенных хитозановых структур. В работе [28] нами показано, что высаживание водных растворов ХТЗ·L-АскК и ХТЗ·D-АскК спиртовым раствором L-ментола сопровождается формированием осадков разной морфологии. Так, при высаживании ХТЗ·L-АскК формируются преимущественно анизодиаметрические надмолекулярные структуры с ярко выраженной



Физико-механические характеристики кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин и их сравнение с биологическими тканями и ксеноматериалами

Образец	Разрывное напряжение σ_p , МПа		Относительное удлинение ε_p , %		Модуль Юнга E , МПа	
Кремнийхитозансодержащие глицерогидрогелевые пластины						
Соотношение $C_{ХТЗ}/C_{Si}$	ХТЗ·L-АскК	ХТЗ·D-АскК	ХТЗ·L-АскК	ХТЗ·D-АскК	ХТЗ·L-АскК	ХТЗ·D-АскК
1.01	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.2	10.9 ± 1.0	15.8 ± 1.9	6.8 ± 0.4	5.7 ± 2.4
1.35	1.3 ± 0.3	1.9 ± 0.1	16.5 ± 6.4	21.2 ± 9.8	7.3 ± 1.3	5.6 ± 0.4
1.69	1.9 ± 0.1	2.3 ± 0.3	33.6 ± 6.6	42.8 ± 6.4	7.1 ± 1.6	6.1 ± 2.1
2.03	2.7 ± 0.2	3.2 ± 0.3	41.2 ± 0.5	51.3 ± 0.5	10.2 ± 3.2	8.5 ± 1.5
2.36	3.3 ± 0.3	3.4 ± 0.1	33.8 ± 3.7	42.2 ± 3.2	9.6 ± 4.6	7.3 ± 1.6
Биологические ткани и ксеноматериалы						
Нативный перикард [44]	5.0 ± 0.04		34 ± 4.7		–	
Перикард, обработанный глутаровым альдегидом [44]	6.2 ± 0.05		27 ± 5.0		–	
Ксеноперикард, обработанный глутаровым альдегидом [44]	4.0 ± 0.1		27 ± 5.3		–	
Ксеноперикард, обработанный эпоксисоединениями [44]	3.7 ± 0.3		46 ± 4.1		–	
Ксеноперикард разной химико-ферментативной обработки [45]	(1.1–8.1) ± (0.6–2.1)		(25–47) ± (2.5–8.9)		(3.2–44) ± (0.8–7.4)	
Ксеноперикардальные пластины «Кардиоплант» [41]	14.4		24		70	
Сухожилие [41]	1.9		18		21	
Аорта [44]	0.5 ± 0.5		55 ± 5.0		–	
<i>Fascia lata</i> бедра [44]	2.5 ± 0.2		37.5 ± 5.9		–	

оптической анизотропией, ХТЗ·D-АскК – плотно упакованные конфокальные домены сферической формы. При рассмотрении физико-механических свойств кремнийхитозансодержащих пластин с позиции влияния хиральности органического лиганда (L-, D-аскорбат-аниона) диастереомерно-обогащенных солей хитозана на надмолекулярное упорядочение глицерогидрогелевой структуры, установленные зависимости $\sigma_p - C_{ХТЗ}/C_{Si}$, $\varepsilon_p - C_{ХТЗ}/C_{Si}$ и $E - C_{ХТЗ}/C_{Si}$ для ХТЗ·L-АскК и ХТЗ·D-АскК представляются вполне закономерными. Например, известен эффект большей устойчивости при одноосном растяжении пространственной сетки глобулярных биополимерных структур вследствие энтропийной природы их упругости [46, 47]. Деформирование таких структур связано с развитием значительно меньших «упругих» усилий по сравнению с полимерными структурами с фибриллярным характером надмолекулярного упорядочения.

Таким образом, в работе впервые получены кремнийсодержащие глицерогидрогелевые тонкопленочные пластины на основе диастереомерно-обогащенных солей хитозана и аскорбиновой кислоты. Установлено влияние хиральности L- и D-аскорбата хитозана на надмолекулярное упорядочение пространственной сетки глицерогидрогеля и упруго-пластические параметры тонкопленочных глицерогидрогелевых субстратов. Учитывая фармакологическую активность хитозана и полиолатов кремния, синтезированные органо-неорганические глицерогидрогелевые пластины являются перспективными материалами для медико-биологических приложений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект «Хиральные полимерные матрицы: получение, физико-химические свойства, взаимодействие с биообъектами» (№ 17-73-10076).



Список литературы

1. *Gibas I., Janik H.* Synthetic polymer hydrogels for biomedical applications // *J. Chem. and Chem. Techn.* 2010. Vol. 4, № 4. P. 297–304.
2. *Samal S. K., Dash M., Van Vlierberghe S., Kaplan D. L., Chiellini E., Van Blitterswijk C., Moronid L., Dubruel P.* Cationic polymers and their therapeutic potential // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41, № 21. P. 7147–7194.
3. *Wu F., Meng G., He J., Wu Y., Wu F., Gu Z.* Antibiotic-loaded chitosan hydrogel with superior dual functions : antibacterial efficacy and osteoblastic cell responses // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. Vol. 6, № 13. P. 10005–10013.
4. *Smith A. A., Kryger M. B., Wohl B. M., Ruiz-Sanchis P., Zuwala K., Tolstrup M., Zelikin A. N.* Macromolecular (pro)drugs in antiviral research // *Polym. Chem.* 2014. Vol. 5, № 22. P. 6407–6425.
5. *Куликов С. Н., Шакирова Д. Р., Тихонов В. Е., Безродных Е. А., Ильина А. В., Левов А. Н., Варламов В. П.* Антимикотическая активность хитозана и его производных в отношении *Candida albicans* // Проблемы мед. микологии. 2012. Т. 14, № 4. С. 50–54.
6. *Vasiliev Y. M.* Chitosan-based vaccine adjuvants : incomplete characterization complicates preclinical and clinical evaluation // *Exp. Rev. Vaccines.* 2015. Vol. 14, № 1. P. 37–53.
7. *Bonferoni M. C., Sandri G., Dellera E., Rossi S., Ferrari F., Mori M., Caramella C.* Ionic polymeric micelles based on chitosan and fatty acids and intended for wound healing. Comparison of linoleic and oleic acid // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2014. Vol. 87, № 1. P. 101–106.
8. *Lau H. K., Küick K. L.* Opportunities for multicomponent hybrid hydrogels in biomedical applications // *Biomacromol.* 2015. Vol. 16, № 1. P. 28–42.
9. *Muzzarelli R. A. A., Tanfani T.* N-permethylation of chitosan and preparation of N-trimethyl iodide // *Carbohydr. Polym.* 1985. Vol. 5, № 4. P. 297–307.
10. *Pawar S. V., Yadav G. D.* PVA/chitosan–glutaraldehyde cross-linked nitrile hydratase as reusable biocatalyst for conversion of nitriles to amides // *J. Molec. Catal. B : Enzymatic.* 2014. Vol. 101. P. 115–121.
11. *Вихорева Г. А., Шаблыкова Е. А., Кильдеева Н. Р.* Модификация хитозановых пленок глутаровым альдегидом с целью регулирования их растворимости и набухания // *Хим. волокна.* 2001. № 3. С. 38–41.
12. *Il'ina A. V., Varlamov V. P.* Chitosan-based polyelectrolyte complexes : a review // *Appl. Biochem. Microbiol.* 2005. Vol. 41, № 1. P. 5–11.
13. *Shchipunov Yu. A., Karpenko T. Yu., Krekoten A. V., Postnova I. V.* Gelling of otherwise nongelable polysaccharides // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. Vol. 287, № 2. P. 373–378.
14. *Spinde K., Kammer M., Freyer K., Ehrlich H., Vournakis J. N., Brunner E.* Biomimetic silicification of fibrous chitin from diatoms // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 11. P. 2973–2978.
15. *Larchenko E. Yu., Shadrina E. V., Khonina T. G., Chupakhin O. N.* New hybrid chitosan–silicone containing glycerohydrogels // *Mendeleev Commun.* 2014. Vol. 4, № 24. P. 201–202.
16. *Chiu C. K., Ferreira J., Luo T. J. M., Geng H., Lin F. C., Ko C. C.* Direct scaffolding of biomimetic hydroxyapatite-gelatin nanocomposites using aminosilane cross-linker for bone regeneration // *J. Mater. Sci. : Mater. Med.* 2012. Vol. 23, № 9. P. 2115–2126.
17. *Chae T., Yang H., Leung V., Ko F., Troczynski T.* Novel biomimetic hydroxyapatite/alginate nanocomposite fibrous scaffolds for bone tissue regeneration // *J. Mater. Sci. : Mater. Med.* 2013. Vol. 24, № 8. P. 1885–1894.
18. *Bian W., Li D., Lian Q., Li X., Zhang W., Wang K., Jin Z.* Fabrication of a bio-inspired beta-Tricalcium phosphate/collagen scaffold based on ceramic stereolithography and gel casting for osteochondral tissue engineering // *Rapid Prototyping J.* 2012. Vol. 18, № 1. P. 68–80.
19. *Bogdanova E. A., Sabirzyanov N. A., Khonina T. G.* Hydroxyapatite gel as a basis for pharmaceutical composites // *Glass Phys. Chem.* 2011. Vol. 37, № 5. P. 533–536.
20. *Shadrina E. V., Malinkina O. N., Khonina T. G., Shipovskaya A. B., Fomina V. I., Larchenko E. Y., Larionov L. P.* Formation and pharmacological activity of silicon-chitosan containing glycerohydrogels obtained by biomimetic mineralization // *Russ. Chem. B.* 2015. Vol. 64, № 7. P. 1633–1639.
21. *Chumlea W. M. C.* Silica, a mineral of unknown but emerging health importance // *J. Nutr. Health Aging.* 2007. Vol. 11, № 2. P. 93.
22. *Shirosaki Y., Okayama T., Tsuru K., Hayakawa S., Osaka A.* *In vitro* bioactivity and MG63 cytocompatibility of chitosan-silicate hybrids // *Intern. J. Mater. Chem.* 2013. Vol. 3A. P. 1–7.
23. *Roosen J., Spooren J., Binnemans K.* Adsorption performance of functionalized chitosan–silica hybrid materials toward rare earths // *J. Mater. Chem. A.* 2014. Vol. 2, № 45. P. 19415–19426.
24. *Budnyak T. M., Pylypchuk I. V., Tertykh V. A., Yanovska E. S., Kolodynska D.* Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method // *Nanoscale Res. Lett.* 2015. Vol. 10, № 1. P. 87–97.
25. *Wang D., Romer F., Connell L. S., Walter C., Saiz E., Yue S., Jones J. R.* Highly flexible silica/chitosan hybrid scaffolds with oriented pores for tissue regeneration // *J. Mater. Chem. B.* 2015. Vol. 3, № 38. P. 7560–7576.
26. *Shipovskaya A. B., Malinkina O. N., Zhuravleva Yu. Yu., Rogacheva, S. M.* Synthesis of silicon-containing chitosan hydrogels in a glycolic acid medium // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016. Vol. 2016. 8 p. Article ID 3951703.
27. *Malinkina O. N., Sobolev A. M., Shipovskaya A. B.* Hybrid nanogels based on hydrochloride–ascorbate chitosan derived from a sol-gel biomimetic synthesis // *BioNanoSci.* 2016. Vol. 6, № 2. P. 157–161.
28. *Gegel N. O., Zhuravleva Yu. Yu., Shipovskaya A. B., Malinkina O. N., Zudina I. V.* Influence of chitosan ascorbate



- chirality on the gelation kinetics and properties of silicon-chitosan-containing glycerohydrogels // Polym. 2018. Vol. 10, № 3. P. 259–272.
29. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М. : Справ. материалы, 2012. 55 с.
 30. Шадрина Е. Ю. Синтез и свойства полиолатов кремния и гидрогелей на их основе : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2011. 26 с.
 31. Ларченко Е. Ю. Диметилсилиловые эфиры глицерина и их производные. Синтез и свойства : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2015. 24 с.
 32. Khonina T. G., Safronov A. P., Shadrina E. V., Ivanenko M. V., Suvorova A. I., Chupakhin O. N. Mechanism of structural networking in hydrogels based on silicon and titanium glycerolates // J. Colloid Interface Sci. 2012. Vol. 365, № 1. P. 81–89.
 33. Ларченко Е. Ю., Хонина Т. Г., Шадрина Е. В., Пестов А. В., Чупахин О. Н., Меньшутина Н. В., Чигвинцев С. А. Фармакологически активные гидрогели на основе глицеролатов кремния и хитозана // Изв. АН. Сер. хим. 2014. № 5. С. 1225–1225.
 34. Khonina T. G., Shipovskaya A. B., Shadrina E. V., Malinkina O. N., Zudina I. V. Formation features, properties and biomedical applications of silicon-chitosan-containing glycerohydrogels // Adv. Chem. Res. / ed. James C. Taylor. N.Y. : Nova Sci. Publ., Inc., 2017. Vol. 41. P. 193–226.
 35. Li Q. X., Song B. Z., Yang Z. Q., Fan H. L. Electrolytic conductivity behaviors and solution conformations of chitosan in different acid solutions // Carbohydrate Polym. 2006. Vol. 63, № 2. P. 272–282.
 36. Shchipunov Y. A., Karpenko T. Y. Hybrid organic–inorganic nanocomposites fabricated with a novel biocompatible precursor using sol-gel processing // Langmuir. 2004. Vol. 20, № 8. P. 3882–3897.
 37. Wysokowki M., Behm T., Born R., Bazhenov V. V., Meißner H., Richter G., Jesionowski T. Preparation of chitin–silica composites by *in vitro* silicification of two-dimensional *Ianthella basta* demosponge chitinous scaffolds under modified Stöber conditions // Mater. Sci. Eng : C. 2013. Vol. 33, № 7. P. 3935–3941.
 38. Петропавловский Г. А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1988. 298 с.
 39. Бузинова Д. А., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Свойства пленок из хитозана разных химических форм // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011. Т. 11, вып. 2. С. 31–39.
 40. Лохов В. А., Кучумов А. Г., Мерзляков А. Ф., Асташина Н. Б., Ожгихина Е. С., Тропин В. А. Экспериментальное исследование материалов новой конструкции спортивной зубной шины // Рос. журн. биомеханики. 2015. Т. 19, № 4. С. 409–420.
 41. Сиваконь С. В., Митрошин А. Н., Кислов А. И., Абдуллаев А. К., Сретенский С. В., Голядькина А. А., Сиваконь А. С. Исследование биомеханических свойств ксеноперикарда и сухожилий человека // Мед. науки. Теор. мед. 2012. Т. 22, № 2. С. 19–24.
 42. Журавлева И. Ю., Карпова Е. В., Кузнецова Е. В., Юношев А. С., Коробейников А. А. Тимченко, Т. П., Горбатовых А. В. Клапаносодержащий ксеновенозный кондуит : Terra incognita or tabula rasa? // Сиб. науч. мед. журн. 2016. Т. 36, № 2. С. 90–101.
 43. Griffin M., Yaami P., Seifalian A., Butler P. E., Szarko M. Biomechanical characterization of human soft tissues using indentation and tensile testing // J. Vis. Exp. 2016. № 118. DOI:10.3791/54872.
 44. Шихвердиев Н. Н., Аверкин И. И., Цобкалло Е. С., Дарвиш Д. М., Кальной П. С., Марченко С. П., Шайдаков М. Е. Механические свойства материалов, применяемых в реконструктивной хирургии сердца // Грудная и сердечно-сосудистая хирургия. 2011. № 3. С. 39–43.
 45. Венедиктов А. А. Разработка биоматериалов для реконструктивной хирургии на основе ксеноперикардальной ткани : автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2013. 26 с.
 46. Nova A., Keten S., Pugno N. M., Redaelli A., Buehler M. J. Molecular and nanostructural mechanisms of deformation, strength and toughness of spider silk fibrils // Nano Lett. 2010. Vol. 10, № 7. P. 2626–2634.
 47. Del Mercato L.L., Maruccio G., Pompa P.P., Bochicchio B., Tamburro A. M., Cingolani R., Rinaldi R. Amyloid-like fibrils in elastin-related polypeptides : structural characterization and elastic properties // BioMacroMol. 2008. Vol. 9, № 3. P. 796–803.

Physico-mechanical Properties of Silicon-chitosan-containing Glycerohydrogels Plates Based on Chitosan L- and D-ascorbates

Yu. Yu. Zhuravleva, O. N. Malinkina, N. O. Gegel, A. A. Golyadkina, A. B. Shipovskaya

Yulia Yu. Zhuravleva, ORCID0000-0003-2451-6311, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Zhuravleva11.03@mail.ru

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

Natalia O. Gegel, ORCID0000-0001-5724-7571, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, GegelNO@yandex.ru

Anastasiya A. Golyadkina, ORCID0000-0003-0587-8691, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, AAGramakova@mail.ru

Anna B. Shipovskaya, ORCID0000-0003-1916-4067, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, ShipovskayaAB@yandex.ru



Silicon-containing glycerohydrogel thin-film plates based on chitosan *L*- and *D*-ascorbates were obtained by means of biomimetic sol-gel synthesis using silicon tetraglycerolate as a biocompatible precursor. Their stress-strain characteristics were studied. For all the samples of our glycerohydrogel plates, stress-strain curves were recorded, characteristic of soft plastic polymeric materials not reaching their yield point under tensile conditions. At rupture, the material shows some characteristic signs of macroscopic plasticity. It is shown that the maximum observed values of physico-mechanical parameters depend on the chitosan/precursor ratio. As the latter increases, the tensile strength rises, and the concentration dependences of the relative elongation at break and Young's modulus show an extreme character. It has been established that our thin-film plates based on chitosan *D*-ascorbate have higher mechanical strength and elasticity under uniaxial stretch-

ing and a lower value of Young's modulus compared to the plates based on chitosan *L*-ascorbate. The obtained regularities are discussed from the viewpoint of the chirality influence of chitosan *L*- and *D*-ascorbates on the supramolecular ordering of glycerohydrogel structures. A comparison is made of the mechanical properties of the obtained plates with biological tissues and xenomaterials.

Key words: ascorbate-chitosan, sol-gel synthesis, glycerohydrogels plates, physical-mechanical properties.

Acknowledgements: *This work was supported by the Russian Science Foundation, project "Chiral polymeric matrices: preparation, physico-chemical properties, interaction with bioobjects" (no. 17-73-10076).*

Образец для цитирования:

Журавлева Ю. Ю., Малинкина О. Н., Гегель Н. О., Голядкина А. А., Шиповская А. Б. Физико-механические свойства кремнийхитозансодержащих глицерогидрогелевых пластин на основе *L*- и *D*-аскорбата хитозана // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 154–162. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-154-162.

Cite this article as:

Zhuravleva Yu. Yu., Malinkina O. N., Gegel N. O., Golyadkina A. A., Shipovskaya A. B. Physico-mechanical Properties of Silicon-chitosan-containing Glycerohydrogels Plates Based on Chitosan *L*- and *D*-ascorbates. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 154–162 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-154-162.



УДК 543.544.5

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРИАЗИНОВ МЕТОДОМ ОФ ВЭЖХ

М. А. Арабская, М. А. Каземирова, Т. Д. Смирнова

Арабская Марина Александровна, младший научный сотрудник, «33 Центральный научный исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации, Вольск, Саратовская область, aaga051@mail.ru

Каземирова Марина Александровна, научный сотрудник, «33 Центральный научный исследовательский испытательный институт» Министерства обороны Российской Федерации, Вольск, Саратовская область, mari-pochka81@mail.ru

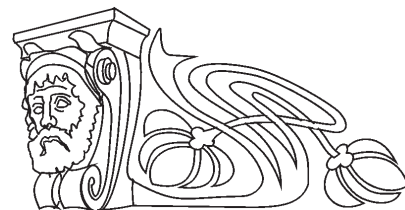
Смирнова Татьяна Дмитриевна, доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, smirnovatd@mail.ru

Изучены сорбционные свойства симазина, атразина, пропазина и прометрина на коммерческих хроматографических колонках LiChrospher 60 RP select B, Hypersil BDS – C18 и Zorbax SB – C18 методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) с фотодиодным матричным детектированием. Рассмотрено влияние состава подвижной фазы на хроматографические характеристики разделения. Установлено оптимальное соотношение компонентов ацетонитрил – вода 60:40, об./об., которое обеспечивает оптимальное для анализа время удерживания триазинов и коэффициент асимметрии хроматографического пика. Показана возможность хроматографического разделения и определения триазинов в искусственной смеси.

Ключевые слова: триазины, высокоэффективная жидкостная хроматография, поверхностно-активные вещества, силикагель, хроматографические колонки.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-163-169

Триазиновые гербициды являются широко используемыми сельскохозяйственными пестицидами для защиты зерновых, овощных культур и виноградников от сорных растений [1, 2]. Среди них лидирующее место по объемам производства и применения занимают симазин, пропазин, прометрин и аметрин. Симметричные 1,3,5-триазины хорошо растворимы в воде и способны к аккумуляции в почвенных водах, верхних слоях почв почвенными коллоидами и растениями. Особенностью триазинов является высокая химическая устойчивость и различная степень токсичности [3]. Максимально допустимая концентрация симазина, прометрина, аметрина в питьевой воде составляет менее 100 нг/л, пропазина в поверхностных водах – 1 мг/л. Использование атразина вообще запрещено в Российской Федерации с 2007 г. [4], но в других



странах он применяется до настоящего времени.

Пестициды триазиновой группы подвергаются в почвах небиотическому и биотическому разложению. Скорость и эффективность небиотического разложения в результате гидролиза существенно зависят от кислотности, температуры, влажности и минерального состава почв.

Особую роль в разложении триазинов выполняет фотолит, актуальный для препаратов, вносимых на поверхность почв [5].

Процессы биодеградации возможны и эффективны только в присутствии специфических микроорганизмов [6, 7].

Способность триазиновых гербицидов включаться в трофическую цепь звеньев экологической системы, оказывая негативное влияние на организм человека [8], вызывает необходимость в организации химического мониторинга объектов окружающей среды, разработке новых простых и доступных методик их определения в природных водах, почвах, воздухе и пищевых продуктах.

Остаточные содержания триазинов чаще определяют методами газожидкостной [9, 10], тонкослойной [11], высокоэффективной [12, 13] и газовой хроматографии [14–16], капиллярного электрофореза [17]. В качестве неподвижных фаз применяют хроматографические колонки торговых марок Zorbax, LiChrospher, Luna, Hypersil, Nucleosil и др., заполненные силикагелем, сорбционные свойства которых зависят от размера частиц сорбента, числа привитых алкильных групп и других характеристик.

Целью настоящей работы является изучение хроматографических свойств некоторых триазинов с использованием коммерческих хроматографических колонок методом ОФ ВЭЖХ с фотодиодным матричным детектором.

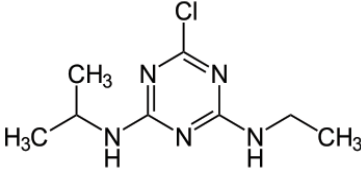
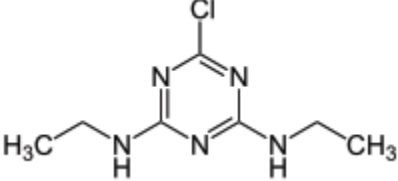
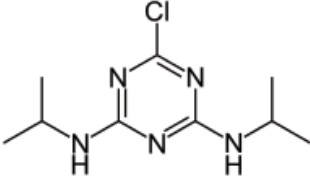
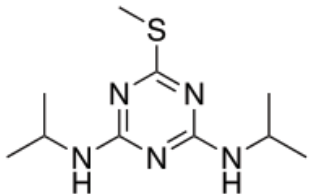
Материалы и методы

Реагенты. В работе использовали стандартные образцы индивидуальных пестицидов класса триазинов (с содержанием основного вещества не менее 97,0%) фирмы «PolyScience Corporation», США, структурные формулы которых представлены в табл. 1. Стандартные растворы концентрации 1,0 мг/мл готовили растворением точных навесок в метиловом спирте, Multi solvent HPLC grade, 99,99%, Испания.



Таблица 1

Формулы исследуемых триазинов

Название	Формула
Атразин (6-хлоро-4-N-этил-2-N-пропан-2-ил-1,3,5-триазин-2,4-диамин)	
Симазин (6-хлор-N,N'-диэтил-1,3,5-триазин-2,4-диамин)	
Пропазин (2-хлор-4,6-бис(изопропиламино)-1,3,5-триазин)	
Прометрин (6-метилсульфанил-2-N,4-N-ди(пропан-2-ил)-1,3,5-триазин-2,4-диамин)	

Для приготовления подвижных фаз использовали ацетонитрил «для ВЭЖХ», сорт 1, «Криохром», С.-Петербург; бидистиллированную воду; водный раствор аммиака и уксусной кислоты концентрации 2.0 М «ч», ГОСТ 3117-78, «Химмед», Россия; додецилсульфат натрия, содержание основного вещества не менее 99%, ОАО «Реактив», Россия.

Аппаратура. Исследования проводили на жидкостном хроматографе «Agilent 1100» фирмы Agilent Technologies, США с фотодиодным матричным детектором с длиной волны в диапазоне от 191 до 400 нм. Хроматографическое разделение проводили в изократическом режиме на хроматографических колонках LiChrospher 60 RP select B, «Agilent Technologies», Германия; Hypersil BDS – C18, «Agilent», США и Zorbax SB – C18, «Agilent», США, заполненных неполярным гидрофобным силикагелем с привитыми октадецильными группами. Размер сферических частиц сорбента составил 5 мкм. Скорость подачи элюента – 1,0 мл/мин, объем вводимой пробы – 10 мкл, температура термостата 26±2°C.

Обработку полученных данных осуществляли с помощью программы «Chem Station».

Результаты и их обсуждение

Выбор длины волны детектора. Исследуемые гербициды относятся к одной группе соединений, имеют близкое строение и характеризуются спектрами поглощения с максимумом при 210 и 300 нм. Детектирование исследуемых триазинов методом оптической молекулярной абсорбционной спектроскопии при длине волны 210 нм обеспечивает высокую чувствительность определения.

Выбор хроматографической колонки. В жидкостной хроматографии к сорбенту предъявляется ряд жестких требований, которые включают механическую прочность, развитую поверхность, однородный фракционный состав, химическую инертность по отношению к компонентам элюента и анализируемой пробы. В настоящей работе в качестве неподвижной фазы (НФ) используется силикагель хроматографических колонок LiChrospher 60 RP select B, Hypersil



BDS – C18 и Zorbax SB – C18 с различными размерами частиц, объемом пор и эффективной поверхностью (табл. 2). Кроме этого, силикагель Hypersil BDS – C18 является эндкепированным сорбентом, в котором остаточные силанольные группы дополнительно модифицированы короткоцепочными углеводородами, увеличивающими

плотность функциональных групп. Известно, что недостатками обращенно-фазовых сорбентов на основе силикагеля являются ограничения в рабочем диапазоне pH и нежелательная сорбционная активность остаточных силанольных групп. В результате эндкеппинга удается нивелировать вышеуказанные недостатки.

Таблица 2

Некоторые технические характеристики хроматографических колонок

Характеристика	LiChrospher 60 RP select B	Hypersil BDS – C18	Zorbax SB – C18
Размер пор, Å	60	130	80
Объем пор, мл/г	0,9	0,65	0,65
Доля углерода, % C	11,5	11,0	10,0
Эффективная поверхность, м ² /г	360	170	180
Эндкепирование	Нет	Да	Нет

Выбор колонки для хроматографирования триазинов нами сделан на основании анализа сорбционных свойств атразина, как модельного соединения ряда исследуемых веществ. Некоторые характеристики сорбционных свойств атразина на силикагеле трех различных хроматографических колонок представлены в табл. 3. Как видно из таблицы, максимальные значения

площади хроматографического пика и оптимальные времена удерживания наблюдаются в случае использования Hypersil BDS – C18, что связано, по-видимому, с особенностью дополнительной модификации силанольных групп сорбента. Дальнейшие исследования хроматографических свойств триазинов проводились на колонке Hypersil BDS – C18.

Таблица 3

Хроматографические характеристики атразина при различном составе ПФ

$C_{атр} = 1.0$ мг/мл; pH 7.0, $\lambda_{погл} = 210$ нм

Состав подвижной фазы, об./об.		Хроматографические колонки					
		Hypersil BDS C18		Zorbax SB-C18		Lichrospher 60 RP select B	
Ацетонитрил, %	Вода, %	Время удерживания, мин.	Площадь пика, усл.ед.	Время удерживания, мин.	Площадь пика, усл.ед.	Время удерживания, мин.	Площадь пика, усл.ед.
10	90	–	–	–	–	–	–
20	80	–	–	–	–	–	–
30	70	5,8	670	6,7	600	6,6	40500
40	60	4,9	41500	6,5	36080	3,5	29600
50	50	2,9	33800	3,9	27800	2,3	23550
60	40	2,1	29200	2,8	22400	1,7	19600
70	30	1,7	28000	2,3	19,300	1,5	16600
80	20	1,5	28300	2,0	17700	1,4	15800
90	10	1,5	–	1,8	16800	1,4	15000

Примечание. Прочерк означает, что в данных условиях вещество не хроматографируется.

Состав подвижной фазы. Как правило, в качестве подвижной фазы (ПФ) ОФ варианта ВЭЖХ используют воду, смеси буферных растворов и органических растворителей (ацетонитрил или метанол) [18]. Учитывая оптическую прозрач-

ность ацетонитрила в диапазоне детектирования триазинов ($\lambda_{погл} = 210$ нм), меньшую вязкость и не столь значимую токсичность по сравнению с метанолом [19], нами в качестве органического растворителя ПФ выбран ацетонитрил.



Установлено, что при содержании ацетонитрила в смеси ПФ от 10 до 30 об./об. хроматографический пик атразина практически не проявляется (см. табл. 3). Увеличение содержания ацетонитрила в смеси с водой до соотношения 40:60 об./об. вызывает возрастание и максимальное значение площади хроматографического пика при коэффициенте асимметрии – 0.60. В таких условиях время удерживания атразина достаточно велико, что неудобно для анализа. При увеличении доли ацетонитрила в смеси ПФ 60:40 об./об. коэффициент асимметрии возрастает до 0.99, а время удерживания атразина оптимально и составляет 2.1 мин. Далее в исследовании хроматографического разделения триазинов использовалась ПФ состава ацетонитрил – вода 60:40 об./об.

Влияние pH подвижной фазы. Изучено влияние кислотности среды подвижной фазы на хроматографические характеристики атразина. В качестве буферного раствора использовался ацетатно-аммиачный буфер. Установлено, что при значениях $\text{pH} > 7$ (слабощелочная и щелочная среды) площадь хроматографического пика значительно уменьшается в результате гидролиза определяемого вещества [6]. В кислой среде при $\text{pH} < 5$ сорбция триазинов не происходит, по-видимому, в связи с протонированием аналита. Установлено, что максимальная площадь хроматографического пика наблюдается в интервале кислотности 6.0 – 7.0 (рис. 1). Дальнейшие исследования проводились в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} 6.0 - 7.0$).

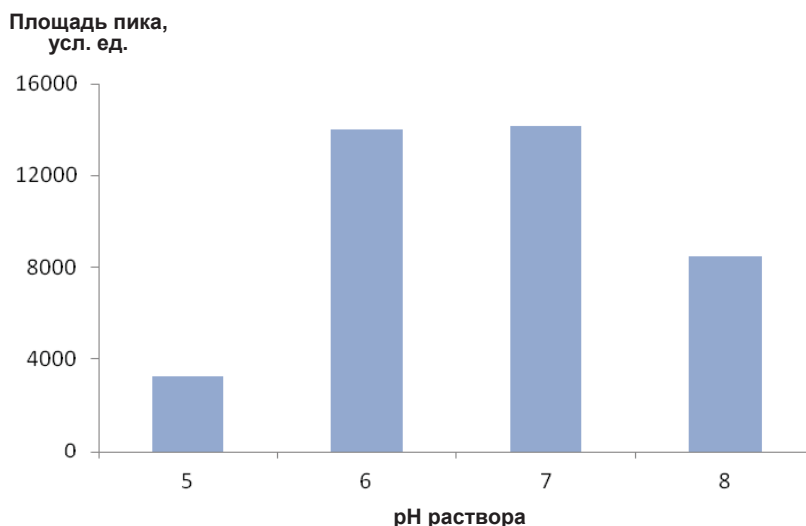


Рис. 1. Площадь хроматографического пика атразина в зависимости от кислотности среды подвижной фазы. Сорбент Hypersil BDS C18; ПФ: ацетонитрил-ацетатно-аммиачный буферный раствор ($\text{pH} 5.0-8.0$); $C_{\text{атр}} = 1.0$ мг/мл; $\lambda_{\text{полг}} = 210$ нм

Влияние поверхностно-активных веществ. Известно, что добавки ионов и мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ) к компонентам подвижной фазы могут изменять химическую форму сорбатов и состояние поверхности сорбента, оказывая влияние на хроматографические параметры анализируемого вещества. В присутствии добавок анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДС, $4.0 \cdot 10^{-3}$ М) в ПФ площадь хроматографического пика прометрина и пропазина возрастает на 21% и 8% соответственно. Увеличение интенсивности аналитического сигнала и сорбционных свойств гидрофобных триазинов связано с модификацией анионами ПАВ сорбента хроматографической колонки. Менее гидрофобные симазин и атразин характеризуются уменьшением пло-

щади хроматографического пика на 27% и 15% соответственно. Время удерживания исследуемых пестицидов существенно не меняется, при этом симметричность пиков нарушается, что уменьшает точность определения (табл. 4). В связи с вышесказанным в дальнейших исследованиях добавки анионных ПАВ не использовались.

Таким образом, установлены оптимальные условия хроматографирования атразина: колонка Hypersil BDS C18, ПФ состава ацетонитрил – вода 60:40, об./об., $\text{pH} 7.0$. Время удерживания атразина составляет 2.1 мин. Диапазон концентраций, где соблюдается линейная зависимость от площади хроматографического пика составляет $0.1 \cdot 10^{-3} - 0.1$ мг/мл, предел обнаружения $8.0 \cdot 10^{-5}$ мг/мл (3σ).



Таблица 4

Хроматографические характеристики триазинов в присутствии и в отсутствие ДДС в ПФ (Сорбент Hypersil BDS C18; $C_{атр} = 1.0$ мг/мл, pH 7.0; $\lambda_{погл} = 210$ нм)

Гербицид	В отсутствие ДДС			В присутствии ДДС		
	Площадь хроматографического пика, усл. ед.	Время удерживания, мин	Фактор асимметрии, ед.	Площадь хроматографического пика, усл. ед.	Время удерживания, мин.	Фактор асимметрии, ед.
Симазин	26800	1,8	1,02	19600	1,8	0,73
Атразин	33000	2,1	0,94	27800	2,3	0,66
Пропазин	30700	2,5	0,92	33360	2,6	0,64
Прометрин	35800	3,1	0,94	45640	3,7	0,31

Хроматографирование триазинов. В аналогичных условиях получены индивидуальные хроматограммы для симазина, пропазина и прометрина (табл. 5). Исследована возможность их разделения в смеси. Для этого

10 мкл смеси, содержащей 1.0 мг/мл каждого из компонентов, – симазина, атразина, пропазина и прометрина – вводят в хроматограф. Полученная хроматограмма представлена на рис. 2.

Таблица 5

Характеристики хроматографического разделения триазинов (Hypersil BDS C18; ПФ ацетонитрил – вода 60:40 об./об.; концентрация каждого триазина – 0.25 мг/мл; pH 7.0; $\lambda_{погл} = 210$ нм)

Гербицид	Эффективность хроматографической колонки т.т., N	Фактор асимметрии, As	Селективность, $\alpha_{A/B}$	Коэффициент разделения пиков, Rs
Атразин	3800	0,99	1,2	2,9
Симазин	4300	0,98	1,2	3,4
Пропазин	4700	0,97	1,3	4,2
Прометрин	5200	0,71	1,2	1,8

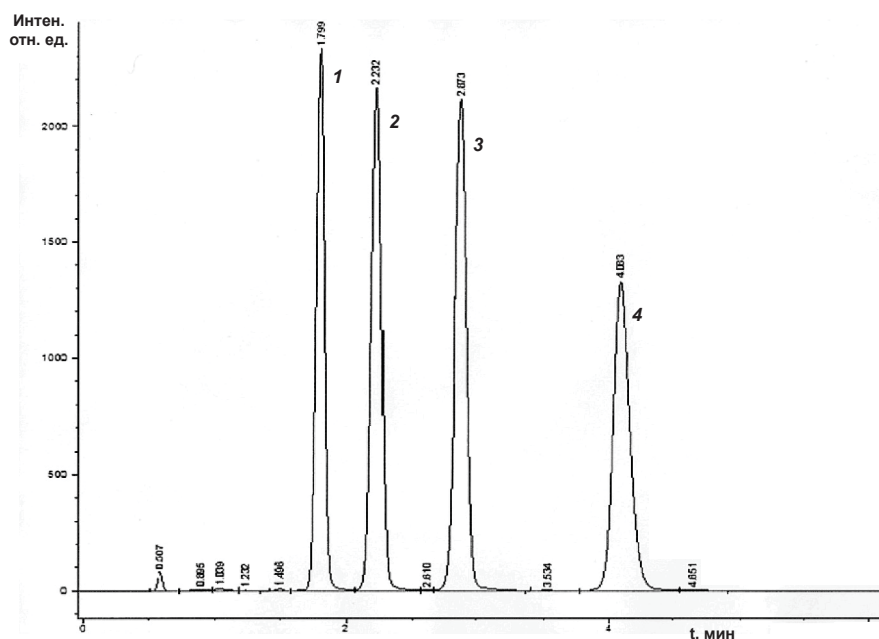


Рис. 2. Хроматограмма смеси симазина (1), атразина (2), пропазина (3), прометрина (4). Hypersil BDS C18; ацетонитрил – вода 60:40 об./об.; pH 7.0; концентрация каждого компонента в смеси – 0.25 мг/мл



Нами показано (рис. 3), что с увеличением индекса липофильности индивидуального триазина возрастает время его удерживания на сорбенте, что полностью согласуется с общей закономерностью сорбционных процессов.

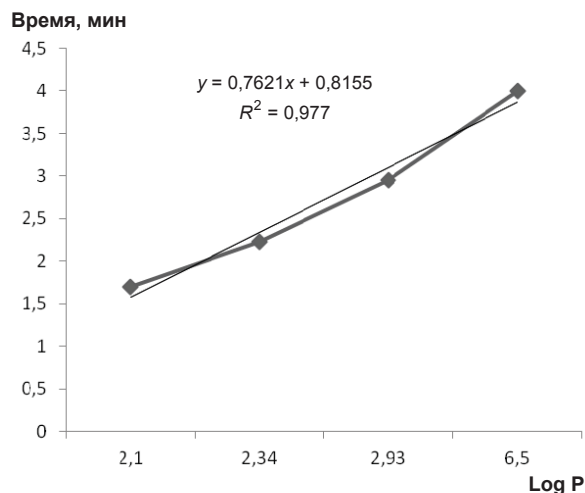


Рис. 3. Зависимость времени удерживания хроматографируемых триазинов от индекса липофильности. Колонка Nupersil BDS C18; ацетонитрил – вода 60:40 об./об.; pH 7.0; концентрация триазинов – 0.25 мг/мл

Выводы

На примере атразина выявлены оптимальные условия хроматографирования соединений ряда триазинов с помощью колонки Nupersil BDS – C18. Установлен оптимальный состав подвижной фазы ацетонитрил – вода 60:40 об./об., который обеспечивает приемлемое для анализа время удерживания атразина (2.1 мин) и других триазинов. Показана принципиальная возможность разделения и хроматографического определения триазинов в искусственной смеси.

Список литературы

1. Куликова Н. Ф., Лебедева Г. Ф. Гербициды и экологические аспекты их применения : учеб. пособие. М. : Либроком, 2010. 152 с.
2. Раймундо-Раймундо Э., Эрнандес-Варгас Х., Никольский Ю. Н., Губер А. К., Гави-Рейес Ф., Прадо-Пано Б. Л., Фигероа-Сандовал Б., Мендоса-Эрнандес Х. Р. Определение параметров передвижения атразина в вертисоли // Журн. почвоведения. 2010. № 11. С. 606–613.
3. Медведь Л. И. Справочник по пестицидам (гигиена применения и токсикология). Киев : Урожай, 1974. 448 с.
4. Мельников Н. Н. Пестициды. Химия, технология и применение. М. : Химия, 1987. 712 с.
5. Мазитова А. К., Сухарёва И. А., Азамов Р. Р., Буйлова Е. А., Недопекин Д. В. Химические превращения 3-меркаптопроизводных несимметричных триазинов // Башкир. хим. журн. 2017. Т. 24, № 2. С. 75–80.
6. Мартыненко В. И., Промоненко В. К., Куколенко С. С., Володкович С. Д., Каспаров В. А. Пестициды : справочник. М. : Агропромиздат, 1992. 368 с.
7. Иванова Е. В., Ксенофонтова О. Ю. Выявление некоторых факторов патогенности у микроорганизмов деструкторов сим-триазинового гербицида прометрина // Сельскохозяйственные науки и агропромышленный комплекс на рубеже веков. 2013. № 2. С. 7–9.
8. Безуглов В. Г. Применение гербицидов в интенсивном земледелии. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Росагропромиздат, 1988. 205 с.
9. Массовая доля триазиновых гербицидов симазина и прометрина в пробах почвы. Методика измерений методом газожидкостной хроматографии: РД 52.18.188-2011 : [утв. заместителем руководителя Росгидромета 26.01.2011: введ. в действие с 01.01.2012]. Обнинск : ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», 2011. 37 с.
10. Муратов Д. Н., Сотников Б. А., Щегольков Н. Ф. Одновременное определение остаточных количеств атразина, симазина и прометрина в почве методом газожидкостной хроматографии // Экология Центрально-Черноземной области Российской Федерации. 2010. № 2. С. 83–87.
11. Клисенко М. А., Калинина А. А., Новикова К. Ф., Хохолькова Г. А. Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде : справочник : в 2 т. Т. 2 / под ред. А. А. Белоусова, Е. М. Козина. М. : Агропромиздат, 1992. 416 с.
12. Амелин В. Г., Лаврухин Д. К., Третьяков А. В., Ефремова А. А. Определение полярных пестицидов в воде, овощах и фруктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53, № 6. С. 392–400.
13. Bealea David J., Kaserzona Sarit L., Portera Nicola A.C., Roddickb Felicity A., Carpenter Peter D. Detection of s-triazine pesticides in natural waters 270 by modified large-volume direct injection HPLC // Talanta. 2010. Vol. 82. P. 668–674.
14. Дорожук В. А., Левчик В. М., Мандзюк Е. С. Мицеллярно-экстракционное концентрирование сим-триазиновых гербицидов для газохроматографического определения // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70, № 2. С. 127–133.
15. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфорорганических и сим-триазиновых пестицидов в пробах питьевых, природных и сточных вод методом газовой хроматографии: ПНД Ф 14.1:2.4.205-04: [утв. Директором ФГУ «Федерального научно-методического центра анализа и мониторинга окружающей среды МПР России» Г. М. Цветковым 23.06.2004]. М. : Росгидромет, 2009. 18 с.
16. Массовая концентрация пропазина, атразина, симазина, прометрина в водах. Методика выполнения измерений газохроматографическим методом : РД



- 52.24.410-2011: [утв. Заместителем Руководителя Росгидромета 09.04.2011]. Ростов н/Д: Росгидромет, ГУ «ГХИ», 2011. 20 с.
17. Амелин В. Г., Большаков Д. С., Третьяков А. В. Разделение и определение полярных пестицидов в грунтовых, поверхностных и питьевых водах методом капиллярного электрофореза // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 11. С. 904–924.
18. Садек П. Растворители для ВЭЖХ / пер. с англ. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 704 с.
19. Долгоносов А. М. Неспецифическая селективность в проблеме моделирования высокоэффективной хроматографии. М.: Либроком, 2013. 256 с.

Chromatographic Separation of Some Triazines by HPLC

M. A. Arabskaya, M. A. Kazemirova, T. D. Smirnova

Marina A. Arabskaya, ORCID 0000-0001-9370-2981, «33 Central scientific research testing institute» of the Ministry of Defense of the Russian Federation, 1, Red Banner Str., Saratov Region, Volsk, 412918, Russia, araara051@mail.ru

Marina A. Kazemirova, ORCID 0000-0002-0549-6813, «33 Central scientific research testing institute» of the Ministry of Defense of the Russian Federation, 1, Red Banner Str., Saratov Region, Volsk, 412918, Russia, mari-nochka81@mail.ru

Tatyana D. Smirnova, ORCID 0000-0002-3391-1092, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, smirnovatd@mail.ru

Sorption properties of simazine, atrazine, propazine and prometrin on commercial chromatographic columns of LiChrospher 60 RP select B, Hypersil BDS-C18, and Zorbax SB-C18 were studied by reversed-phase high-performance liquid chromatography with photodiode matrix detection. The influence of the composition of the mobile phase on the chromatographic characteristics of the separation is considered. It was found that with the content of acetonitrile in a mixture of PF from 10 to 30 vol/vol. the chromatographic peak of atrazine is practically not manifested. With an increase in the proportion of acetonitrile in the mixture of PF 60:40 v/v. the coefficient of asymmetry increases to 0.99, and the retention time of atrazine is optimal and is 2.1 minutes. The effect of the acidity of the mobile phase environment on the chromatographic characteristics of atrazine was studied. It has been established that at $\text{pH} > 7$ the area of the chromatographic peak is significantly reduced as a result of hydrolysis of the substance being determined. In an acidic medium at $\text{pH} < 5$, triazine sorption does not occur, apparently due to the protonation of the analyte. It is established that the maximum area of the chromatographic peak is observed in the acidity range 6.0–7.0. The possibility of chromatographic separation and determination of triazines in an artificial mixture is shown. **Key words:** triazines, high-performance liquid chromatography, surfactants, silica gel, chromatographic columns.

Образец для цитирования:

Арабская М. А., Каземирова М. А., Смирнова Т. Д. Хроматографическое разделение некоторых триазинов методом ОФ ВЭЖХ // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 163–169. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-163-169.

Cite this article as:

Arabskaya M. A., Kazemirova M. A., Smirnova T. D. Chromatographic Separation of Some Triazines by HPLC. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 163–169 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-163-169.



БИОЛОГИЯ

УДК 595.76

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ВЕСЕННЕЙ ФАУНЕ ЖЕСТКОКРЫЛЫХ (INSECTA: COLEOPTERA) ПАМЯТНИКА ПРИРОДЫ «ОЗЕРО РАСКАЗАНЬ» (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

А. С. Сажнев, А. Н. Володченко, Д. А. Трушов

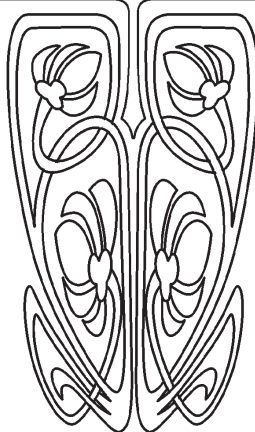
Сажнев Алексей Сергеевич, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории экологии водных беспозвоночных, Институт биологии внутренних вод имени И. Д. Папанина РАН, п. Борок, Ярославская область, sazh@list.ru

Володченко Алексей Николаевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры биологии и экологии Балашовского института, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kimixla@mail.ru

Трушов Дмитрий Александрович, студент факультета естественно-научного и педагогического образования Балашовского института, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, elizium550@yandex.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



В статье приводятся результаты краткосрочного исследования водно-наземных биотопов памятника природы «Озеро Рассказань» Балашовского района Саратовской области. Составлен список из 76 видов, относящихся к 9 семействам Coleoptera. 8 видов – *Chlaenius nitidulus* (Schrank, 1781), *Demetrias monostigma* Samouelle, 1819, *Agonum versutum* Sturm, 1824, *Pterostichus ovoideus* (Sturm, 1824), *Lathrobium brunripes* (Fabricius, 1793), *Stenus similis* (Herbst, 1784), *Plateumaris sericea* (Linnaeus, 1761) и *Notaris acridulus* (Linnaeus, 1758) приводятся для региона впервые. Обнаружен редкий гигрофильный вид *Blethisa multipunctata* (Linnaeus, 1758). Отмечается полидоминантность сообщества, выделено 7 видов доминантов и субдоминантов (*Oodes helopioides* – 9.57%, *Oodes gracilis* – 7.54%, *Pterostichus minor* – 6.09%, *Agonum lugens* – 8.41%, *Badister collaris* – 5.51%, *Philonthus fumarius* и *Paederus riparius* – 5.22%). Экологические группы жесткокрылых в сборах были представлены: настоящими водными жуками – 7.58%; полуводными – 4.55%; амфибионтами – 7.58%; околводными (факультативно-водные) – 72.73% и случайными лабильными видами – 7.58%. По обилию выделяется группа околводных жесткокрылых (семейства Carabidae и Staphylinidae). Для жужелиц и стафилинид проведен анализ морфоэкологических форм. Начатые исследования экотонных биотопов ООПТ «Озеро Рассказань» требуют дальнейшего продолжения, в частности, интересно изучить пространственно-временное и стациональное распределение жуков береговой зоны озера.

Ключевые слова: жуки, фауна, Саратовская область, биоразнообразие.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-170-178

Введение

Несмотря на вековую историю изучения, фауна жесткокрылых Саратовской области остается малоисследованной, что подтверждают ежегодные находки новых для территории региона видов [1–8].

Наибольший интерес при инвентаризации биоразнообразия Саратовской области, на наш взгляд, представляют не только зональные экотоны (лесостепь, полупустыня), исследованию которых способствует географическое расположение региона, но и локальные маргинальные структуры биоценозов, в которых происходит взаимодействие порой совершенно разных сообществ.



Экотоны представляют собой переходные буферные зоны и характеризуются специфическим составом и механизмами устойчивости, служат местом формирования и сохранения биоразнообразия [9]. В границах экотона отмечается повышенная интенсивность обмена между смежными ландшафтными комплексами веществом и энергией, высокая концентрация жизни, вследствие разнообразных экологических условий [10–11], и увеличение количества экологических ниш на границе биоценозов – краевой эффект. Одним из примеров такой пограничной зоны между водными и наземными экосистемами может служить береговая линия пойменного озера, которое и стало предметом настоящего исследования.

Озеро Рассказань – крупное старичное озеро в пойме р. Хопер у с. Рассказань Балашовского р-на Саратовской области (запад области на границе с Воронежской областью). Озеро с 1982 г. имеет статус особо охраняемой природной территории – памятник природы ландшафтно-орнитологического профиля. Географические координаты центра ООПТ 51°33'26" с.ш.; 42°37'42" в.д., абсолютные отметки высот составляют 102–103 м. Озеро расположено на левом берегу Хопра на участке низкой поймы с ровным, слабобугристым рельефом и аллювиальными дерновыми супесчаными оглиненными почвами с луговой растительностью [12].

Старичная впадина – округлой формы, размеры 1,5×1,2 км. Котловина плоская, без глубоководной зоны, глубина составляет 1–2 м, дно с мощным слоем ила, большая часть водного зеркала покрыта тростниковыми зарослями и водной растительностью с преобладанием кубышки и телореза. Берега озера топкие, заболоченные, с небольшим уклоном, поэтому площадь водного зеркала в межень значительно сокращается. Мелководная и прибрежная зона около уреза воды покрыта зарослями рогоза, осоки и ивовыми кустами, береговую зону занимают фитоценозы с участием мятлики болотного, костра берегового, земляники зеленой, кипрея волосистого [13].

Материалы и методы

Сбор материала производился 18 мая 2017 г. до стабилизации береговой границы после завершения половодья. Обследовали мелководье с полупогруженными в воду осоковыми кочками и берег озера. Жуков в мелководной зоне собирали выплескиванием и вытаптыванием, а на берегу с использованием рамы для отлова околоводных насекомых размером 50×50 см, которую устанавливали на субстрат и заливали водой [14].

Для оценки участия того или иного вида в составе сообщества применяли индекс доминирования по шкале Ренконена [15] (с изменениями), выраженный в процентах. Виды, присутствие которых в сообществах составило $\geq 5\%$, учитывали как доминантов и субдоминантов.

Определение жизненных форм имаго жуков проведено по системе, разработанной И. Х. Шаровой [16], аналогичная система применена и для выделения морфоэкологических типов имаго Staphylinidae по В. А. Кашееву [17]. В настоящей работе экологические группы связанных с водой жесткокрылых рассматриваются согласно разработанной М. Йех с соавторами [18–19] системе, в которой предложено учитывать несколько определяющих факторов среды и биономию видов.

Таксономия, а также порядок родов и видов даны по выпускам палеарктического каталога [20–25].

Результаты и их обсуждение

Ниже представлен список видов жесткокрылых памятника природы пойменного оз. Рассказань, собранных в водно-наземных биотопах и на прибрежной растительности. Количество экземпляров указано в скобках. Новые для фауны Саратовской области виды помечены знаком «звездочка» (*). Для каждого вида дана краткая экологическая характеристика и общий характер распространения на территории области.

Список видов жесткокрылых околоводных биотопов оз. Рассказань

Семейство Dytiscidae

Ilybius ater (De Geer, 1774) (1)

Лимнофильный вид. Зоофаг. В Саратовской области известен только из прихоперских пойменных озер на северо-западе региона [26].

Rhantus (Rhantus) bistratus (Bergsträsser, 1777) (1)

Лимнофильный вид. Зоофаг. В регионе распространен широко от лесостепной зоны на севере области до степей Заволжья [26]. Нередок.

R. (R.) frontalis (Marsham, 1802) (1)

Лимнофильный вид, нередко заселяет заросшие водоемы. Зоофаг. В области повсеместен [26–28]. Обычен.

Семейство Carabidae

Blethisa multipunctata multipunctata (Linnaeus, 1758) (2)

Гигрофильный вид. Прибрежный обитатель стоячих водоемов и болот. Зоофаг. Редкий вид. В соседних регионах охраняется в Тамбовской [29] и Воронежской областях [30].

Elaphrus (Neoelaphrus) cupreus Duftschmid, 1812 (1)



Гигрофильный вид. Зоофаг. Имаго встречаются по берегам водоемов и водотоков, во влажных местах с богатой гниющей органикой [28]. В Саратовской области нередок [31].

Bembidion (Diplocampa) assimile Gyllenhal, 1810 (3)

Гигрофильный вид. Обитатель прибрежных биотопов. Зоофаг. В Саратовской области распространен широко [28]. Нередок.

Chlaenius (Chlaeniellus) nigricornis (Fabricius, 1787) (1)

Гигрофильный вид. Экология сходна с другими представителями *Chlaenius*. Имаго заселяют пойменные и околородные биотопы. Зоофаг. На территории Саратовской области известен из Правобережья [28]. Нередок.

**Ch. (Ch.) nitidulus* (Schrank, 1781) (2)

Гигрофильный вид. Экология как у предыдущего. Вид впервые приводится для Саратовской области.

Ch. (Ch.) tristis tristis (Schaller, 1783) (12)

Гигрофильный вид. Экология как у предыдущего. Широко распространенный в саратовском Правобережье вид [28]. Обычен.

Harpalus (Harpalus) rubripes (Duftschmid, 1812) (1)

Эвритопный мезофильный вид. Заселяет разнотипные биотопы, включая и агроценозы. Миксофитофаг. В Саратовской области повсеместно обычен [28]. Виды рода *Harpalus* к прибрежным биотопам прямого отношения не имеют.

H. (Pseudoophonus) calceatus (Duftschmid, 1812) (5)

Экология как у предыдущего. В регионе нередок [28].

H. (P.) griseus (Panzer, 1796) (1)

Экология как у *H. rubripes*. В регионе нередок [28].

Acupalpus (Acupalpus) flavicollis (Sturm, 1825) (4)

Мезогигрофильный вид. Чаше встречается на берегах водных объектов, в степной зоне в долинах рек, но может обитать и в агроценозах. Миксофитофаг. В Саратовской области распространен широко и нередок [28].

Stenolophus (Stenolophus) mixtus (Herbst, 1784) (16)

Мезогигрофильный вид. Экология как у предыдущего. В регионе повсеместен. Обычен [28].

**Demetrias (Demetrias) monostigma* Samouelle, 1819 (3)

Хортобионт. Зоофаг. Вид впервые приводится для Саратовской области [32].

Badister (Badister) meridionalis Puel, 1925 (1)

Гигрофильный вид. Экология сходна с дру-

гими представителями рода. Имаго заселяют пойменные, луговые и околородные биотопы. Зоофаг. На территории региона нередок [28, 33].

B. (Baudia) collaris Motschulsky, 1844 (19)

Гигрофильный вид. Экология сходна с предыдущим видом. На территории Саратовской области распространен локально [33].

B. (B.) dilatatus Chaudoir, 1837 (2)

Гигрофильный вид. Экология как у предыдущего. В Саратовской области распространен в Правобережье, в Заволжье встречается реже в пойменными биотопах [28].

B. (Trimorphus) sodalis (Duftschmid, 1812) (3)

Гигрофильный вид. По берегам водоемов и на заболоченных лугах. Ранее вид отмечался только Н. Л. Сахаровым [28].

Odacantha (Odacantha) melanura (Linnaeus, 1767) (4)

Мезогигрофильный вид. В регионе известен с северо-запада Саратовской области, в пойменных местообитаниях [31].

Oodes gracilis Villa & Villa, 1833 (26)

Гигрофильный вид. Заселяет берега стоячих водных объектов. Зоофаг. В Саратовской области известен из поймы р. Хопер [31].

O. helopioides helopioides (Fabricius, 1792) (33)

Экология как у предыдущего. В регионе распространен широко. Нередок [28].

Agonum (Agonum) dolens (Sahlberg, 1827) (1)

Гигрофильный вид. Заселяет берега разнотипных пресных водных объектов и увлажненные местообитания. Зоофаг. Экология видов рода *Agonum* схожа, поэтому замечания по биотопической приуроченности относятся и к б следующим видам. Ранее отмечался только на территории Саратова [28].

A. (A.) duftschmidii J. Schmidt, 1994 (1)

В Саратовской области известен из поймы Хопра [31].

A. (A.) lugens (Duftschmid, 1812) (29)

В Саратовской области широко распространен в Правобережье [28].

**A. (A.) versutum* Sturm, 1824 (1)

Первое указание вида для Саратовской области.

A. (Europhilus) fuliginosum (Panzer, 1809) (7)

В регионе ранее отмечался для пойменных водоемов северо-запада области [28].

A. (E.) gracile Sturm, 1824 (7)

В Саратовской области вид известен из поймы Хопра [31].

A. (E.) thoreyi thoreyi Dejean, 1828 (9)

В регионе распространен на северо-западе [31].

Oxypselaphus obscurus (Herbst, 1784) (1)



Мезофильный вид. Встречается как в наносах и по берегам водных объектов, так и в лесных фитоценозах. Зоофаг. В Саратовской области распространен широко [28]. Обычен.

**Pterostichus (Phonias) ovoideus ovoideus* (Sturm, 1824) (1)

Мезофильный вид. Первое указание вида для Саратовской области.

P. (P.) strenuus (Panzer, 1797) (2)

Мезофильный вид. Вид нередок в регионе [28, 31].

P. (Pseudomaseus) anthracinus anthracinus (Illiger, 1798) (16)

Мезофил, как и другие обнаруженные представители рода, экология видов сходная. Имаго заселяют байрачные и пойменные леса, луговые станции и околородные ландшафты. Зоофаг. На территории Саратовской области вид нередок [28].

P. (P.) gracilis gracilis (Dejean, 1828) (1)

Гигрофильный вид. В регионе известен в центральной части [32] и на северо-западе [31]. Нередок.

P. (P.) minor minor (Gyllenhal, 1827) (21)

Гигрофильный вид. В Саратовской области вид известен из поймы Хопра [31].

Семейство Hydrophilidae

Hydrobius fuscipes (Linnaeus, 1758) (1)

Гидрофильный вид. Заселяет мелководья заросших стоячих и медленно текущих водных объектов. Фитодетритофаг. Широко распространен в Саратовской области [28]. Обычен.

Symbiodyta marginella Sharp, 1884 (1)

Гидрофильный вид. Имаго по берегам стоячих водных объектов с обильной растительностью, во мхах, влажных растительных субстратах. Фитодетритофаг. Широко распространен в Саратовской области [28]. Обычен.

Enochrus (Methydrus) coarctatus (Gredler, 1863) (3)

Гидрофильный вид. Предпочитает заросшие мелководные водные объекты, нередко закисленные. Фитодетритофаг. В Саратовской области известен как в Право- так и в Левобережье [28]. Нередок.

Coelostoma (Coelostoma) orbiculare (Fabricius, 1775) (2).

Гигрофильный вид. Обитает по берегам водных объектов, в наносах. Фитодетритофаг. Широко распространен в Саратовской области [28]. Обычен.

Cercyon (Cercyon) convexiusculus Stephens, 1829 (1)

Гигрофильный вид. По берегам преимущественно стоячих водоемов, во мху, во влажных

растительных остатках. Фитодетритофаг. На территории области нередок [27, 32].

Семейство Staphylinidae

Anotylus rugosus (Fabricius, 1775) (1)

Гигрофильный вид. Обитает по берегам различных пресных водоемов, в особенности в поймах крупных рек. В Саратовской области повсеместно обычен [28].

**Lathrobium (Lathrobium) brunnipes* (Fabricius, 1793) (1)

Гигрофильный вид. Первая находка вида в фауне Саратовской области.

L. (L.) fulvipenne (Gravenhorst, 1806) (1)

Гигрофильный вид. По берегам преимущественно стоячих водоемов, в наносах, влажных растительных остатках. Ранее вид отмечался только Н. Л. Сахаровым [32].

Paederus (Heteropaederus) fuscipes Curtis, 1826 (1)

Гигрофильный вид. Заселяет, как и другие представители рода, берега разнотипных водных объектов. На территории Саратовской области обычен [28].

P. (Poederomorphus) riparius (Linnaeus, 1758) (18)

В Саратовской области нередок [28].

P. (Paederus) littoralis Gravenhorst, 1802 (2)

В регионе распространен широко нередок [28].

Tetartopeus terminatus (Gravenhorst, 1802) (11)

Гигрофильный вид. В Саратовской области нередок [28].

Erichsonius (Erichsonius) cinerascens (Gravenhorst, 1802) (1)

Гигрофильный вид. В подстилке у воды [34]. В Саратовской области вид известен из Правобережья. Нередок [28].

Philonthus (Philonthus) fumarius (Gravenhorst, 1806) (18)

Мезогигрофильный вид. Обитает в лесной подстилке в понижениях рельефа, по берегам водных объектов. Нередок [28].

Ph. (Ph.) micantoides (Benick & Lohse, 1956) (10)

Гигрофильный вид. По берегам водных объектов, в увлажненных местообитаниях. В Саратовской области нередок [28].

Ph. (Ph.) punctus (Gravenhorst, 1802) (3).

Гигрофильный вид. Обычен на прогреваемых, богатых органикой и задерненных берегах всевозможных водоемов, в том числе солоноватоводных [34]. В регионе распространен широко [28].

Ph. (Ph.) quisquiliarius (Gyllenhal, 1810) (1)

Гигрофильный вид. Заселяет берега разнотипных водных объектов, включая солоноватые,



предпочитает незатененные берега, где живет в растительных остатках и дерновинах околводной растительности [34]. Саратовской области повсеместно обычен [28].

Ph. (Ph.) umbratilis (Gravenhorst, 1802) (5)

Гигрофильный вид. Экология, как у предыдущих. Редок [28].

**Stenus (Hypostenus) similis* (Herbst, 1784) (1)

Первая находка вида на территории Саратовской области.

Семейство Scirtidae

Contacyphon laevipennis (Tournier, 1868) (1)

Амфибиотический вид. Личинки ведут водный образ жизни, фитодетритофаги цедители. Имаго встречаются на травянистой и кустарниковой растительности вблизи водных объектов. Экология видов *Contacyphon* в целом схожа. Стенотопных видов среди них немного. В Саратовской области вид распространен широко, нередок [35].

C. pubescens (Fabricius, 1792) (1)

В регионе вид спорадичен [35].

C. variabilis (Thunberg, 1787) (2)

Обычный для Саратовской области вид [35].

Семейство Cerambycidae

Agapanthia (Synthapsia) villosoviridescens (DeGeer, 1775) (1)

Мезофильный вид. Широкий полифаг. Населяет открытые луговые и остепненные биотопы. Кормится на различных травянистых растениях [36]. В Саратовской области фоновый вид [37].

Семейство Chrysomelidae

Chrysolina polita (Linnaeus, 1758) (1)

Мезофильный вид. Имаго населяют сырые луга и берега водоёмов. Полифаг. Питание проходит на яснотковых [38]. Обычен.

Prasocuris phellandrii (Linnaeus, 1758) (1)

Мезогигрофильный вид. Встречается по берегам водных объектов на прибрежной растительности. Развитие происходит на *Ranunculus sceleratus*, *Cirsium*, *Lycopus* [39]. В Саратовской области нередок.

**Plateumaris sericea* (Linnaeus, 1761) (3)

Гигрофильный вид. Первое указание вида для Саратовской области [39]. Полифаг. Питание проходит на околводной растительности семейств Iridaceae, Cyperaceae, Poaceae [40].

Galerucella calmariensis (Linnaeus, 1767) (1)

Мезофильный вид. Встречается по берегам водных объектов. Узкий олигофаг. Связан с кормовым растением *Lythrum salicaria* [39]. В Саратовской области нередок.

Семейство Eirrhinidae

Notaris scirpi (Fabricius, 1792) (1)

Мезофильный вид. Обитает в основном по

берегам водоемов. Полифаг. Развивается в стеблях однодольных растений [41]. В Саратовской области нередок.

**Notaris acridulus* (Linnaeus, 1758) (5)

Мезофильный вид. Жуки обычны около различных водоёмов и на болотистых местах. Узкий олигофаг. Развиваются на маннике большом (*Glyceria maxima*) и, вероятно, других видах этого рода [42–43].

Семейство Curculionidae

Mononychus punctumalbum (Herbst, 1784) (1)

Мезофильный вид. Приурочен к разнотравным, более или менее влажным лугам и опушкам дубрав в поймах крупных рек [41]. Олигофаг. Развивается на ирисах [42, 44]. В регионе встречается нечасто.

Hypera (Eririnomorpha) conmaculata (Herbst, 1795) (10)

Мезогигрофильный вид. Приурочен к влажным, большей частью тенистым околводным или заболоченным местообитаниям. Трофически связан с зонтичными [41]. В Саратовской области встречается локально.

Lixus (Eulixus) iridis Olivier, 1807 (1)

Мезофильный, экологически пластичный вид. Встречается на лесных опушках и полянах, мезофитных лугах, по берегам водоемов, в рудеральных биотопах. Трофически связан с крупнотрубельными зонтичными [41]. В Саратовской области повсеместно обычен.

В ходе проведенных исследований было собрано 345 экземпляров 67 видов жесткокрылых, относящихся к 9 семействам. Из них 8 видов оказались новыми для фауны Саратовской области. Наибольшее число обнаруженных видов принадлежит семействам Carabidae (32 вида) и Staphylinidae (14 видов). На уровне родов среди представителей этих семейств наиболее богаты видами прибрежные *Agonum* (7 видов), *Pterostichus* (5 видов), *Badister* (4 вида), *Chlaenius* (3 вида), *Philonthus* (5 видов), *Paederus* (3 вида) и род амфибиотических жуков *Contacyphon* (3 вида) семейства Scirtidae. Удивляет малое количество характерных для водно-наземных экотонов *Bembidion*, что, вероятно, связано с методами сбора материала.

В группы доминантов и субдоминантов выделено 7 видов. Среди жужелиц – это мезофильные лесо-болотные виды *Oodes helopioides* – 9.57%, *O. gracilis* – 7.54%, что можно связать с их фенологией, *Pterostichus minor* – 6.09%, и лугово-болотная группа видов *Agonum lugens* – 8.41%, *Badister collaris* – 5.51%. Стафилиниды в комплексе субдоминантов исследуемых сообществ представлены двумя таксонами *Philonthus fumarius* из группы лесо-болотных видов и прибрежным *Paederus*



riparius – 5.22% каждый. Прослеживается полидоминантность сообщества, что характерно для экотонных биотопов.

Так как в настоящем исследовании рассматривается фауна жесткокрылых водно-наземных биотопов в пределах прибрежных экотонов оз. Рассказань, то целесообразно провести анализ распределения жуков на экологические группы по связям с водной средой (рис. 1).

К группе настоящих водных жуков (7.58%) отнесены все представители семейств *Dytiscidae* и часть *Hydrophilidae*.

Полуводные жесткокрылые (4.55%) представлены остальными *Hydrophilidae*.

Группу амфибионтов (7.58%) составляют *Scirtidae*, а также фитофилы из семейства *Chrysomelidae*, развитие которых связано с водной растительностью, например, *Plateumaris sericea*.

Самая обширная группа видов – это околоводные жесткокрылые (факультативные водные), среди которых встречаются эпигеобионты, стратобионты и хортобионты из крупных семейств *Carabidae* и *Staphylinidae*.

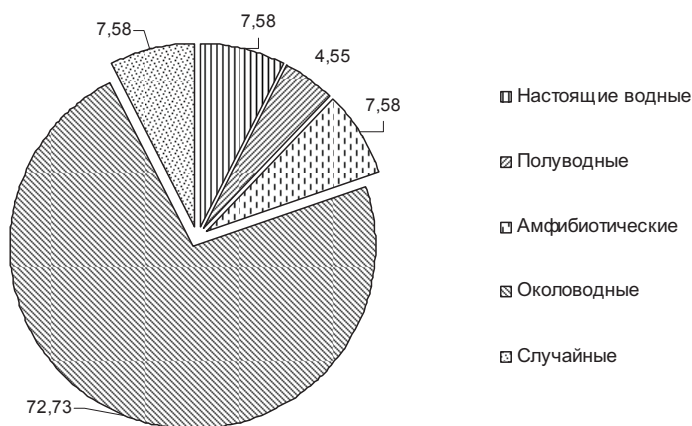


Рис. 1. Доля групп жесткокрылых по связям с водной средой оз. Рассказань

Из общего списка отдельно выделены *случайные* виды (7.58%), развитие которых не связано с водной средой или околоводной растительностью, например, *Agapanthia villosoviridescens*, *Chrysolina polita*. Сюда же отнесены эвритопные представители рода *Harpalus*. Вместе они образуют некий лабильный комплекс, присущий большинству сообществ.

По жизненным формам (экоморфологическим типам) среди *Carabidae* преобладают зоофаги – 84.38% (рис. 2). Доля миксофитофагов значительно меньше – 15.63%. Среди них в сборах присутствует всего две группы: стратобионты-скважники – 6.25% (*Acupalpus*, *Stenolophus*) и геохортобионты гарпалоидные – 9.38% (*Harpalus*).

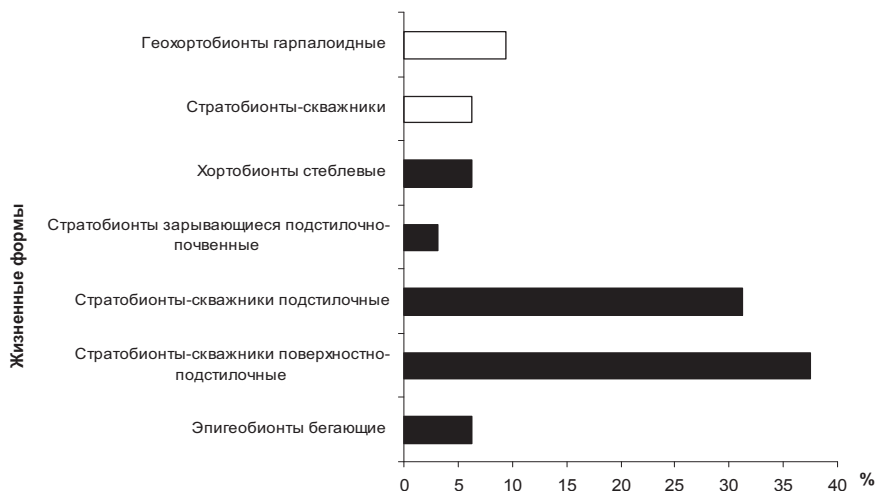


Рис. 2. Спектр жизненных форм *Carabidae* в сообществах оз. Рассказань. Белые столбцы – класс миксофитофаги, черные – зоофаги



Зоофаги представлены весьма разнообразно. Эпигеобионты бегающие составляют 6.25% от общего количества видов, это виды родов *Blethisa* и *Elaphrus*. Стратобионты-скважники поверхностно-подстилочные – самая крупная группа среди жуелиц группа – 37.5% (*Bembidion*, *Agonum*, *Badister*, *Chlaenius* и *Oodes*). На втором месте стратобионты-скважники подстилочные – 31.25%, виды родов *Agonum* и *Oxypselaphus*, основная часть *Pterostichus*, *Badister*. Стратобионты зарывающиеся подстилично-почвенные – 3.13% (остальные *Pterostichus*). И последняя группа – хортобионты стеблевые – 6.25% (*Odacantha* и *Demetrias*).

Для Staphylinidae типология морфоэкологических форм разработана не так тщательно. Экология стафилинид в большей степени связана с разнообразными субстратами, поэтому на трофическом уровне по типу питания экоморфологические различия внутри семейства не значительны и основываются на способе использования среды в почвенных условиях [17].

В наших исследованиях среди видов Staphylinidae выделены следующие морфоэкологические типы: эпигеобионты бегающие – 28.57% (*Paederus*, *Stenus*), стратобионты-скважники бегающие – 64.29% (*Erichsonius*, *Philonthus*, *Lathrobium*, *Tetartopeus*) и стратобионты-скважники роющие – 7.14% (*Anotylus*).

Фитофильных жесткокрылых условно можно разделить на две группы: полифаги и олигофаги. Среди олигофагов отмечены виды с узкой специализацией – *Mononychus punctumalbum*, питание которых проходит на растениях одного рода, и практически монофаги – *Galerucella californiensis*, дополнительное питание которых на других видах растений, за исключением основного кормового, практически не встречается. Некоторые из фитофагов живут синтопно, например виды рода *Notaris*.

Заключение

Несомненно, список жесткокрылых исследуемого природного памятника имеет фрагментарный и начальный характер и отражает лишь отдельную сторону сообществ жесткокрылых насекомых водно-наземных биоценозов озера, что не менее важно на первичном этапе изучения локальных фаун. Проведенные исследования экотонных биотопов особо охраняемой природной территории «Озеро Рассказань» требуют дальнейшего продолжения, в частности, представляется интересным изучить пространственно-временное и стациональное распределение

жуков береговой зоны озера, а также детально исследовать комплекс гидрофильных жесткокрылых зарослей и открытого мелководья водного объекта.

Список литературы

1. *Забалуев И. А.* Новые находки жуков-долгоносиков (Coleoptera, Curculionidae) в Саратовской области. Сообщение 1 // Евразият. энтомол. журн. 2015. Т. 14, вып. 2. С. 101–104.
2. *Сажнев А. С., Аникин В. В.* Эколого-фаунистическая характеристика прибрежных жесткокрылых (Insecta : Coleoptera) некоторых водоемов Саратовского Заволжья // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 89–96.
3. *Сажнев А. С.* Эколого-фаунистическая характеристика жесткокрылых (Insecta : Coleoptera) переходной зоны «вода–суша» некоторых водоемов Саратовского правобережья Волги // Тр. Рус. энтомол. о-ва. 2014. Т. 85, № 2. С. 53–62.
4. *Забалуев И. А.* Новые находки жуков-долгоносиков (Coleoptera, Curculionidae) в Саратовской области. Сообщение 2 // Евразият. энтомол. журн. 2016. Т. 15, вып. 2. С. 115–119.
5. *Володченко А. Н., Сажнев А. С.* Новые и малоизученные ксилофильные жесткокрылые (Coleoptera) Саратовской области // Эверсманния. Энтомол. исслед. в России и соседних регионах. 2016. Вып. 47–48. С. 11–18.
6. *Сажнев А. С., Рига Е. Ю., Забалуев И. А.* Новые данные о фауне мирмекофильных жесткокрылых (Coleoptera) в гнездах муравьев *Formica rufa* Linnaeus, 1761 (Hymenoptera) на территории Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 2. С. 182–186.
7. *Сажнев А. С., Аникин В. В.* Новые для территории Саратовской области виды жесткокрылых насекомых (Insecta : Coleoptera), собранные ловушкой Малеза // Эверсманния. Энтомол. исслед. в России и соседних регионах. 2017. Вып. 50. С. 6–7.
8. *Сажнев А. С., Володченко А. Н., Забалуев И. А.* Дополнение к фауне жесткокрылых насекомых (Coleoptera) Саратовской области // Эверсманния. Энтомол. исслед. в России и соседних регионах. 2017. Вып. 51–52. С. 31–39.
9. *Залетаев В. С.* Структурная организация экотонных в контексте управления // Экотон в биосфере. М. : РАСХН, 1997. С. 11–30.
10. *Мильков Ф. Н.* Лесостепь Русской равнины : опыт ландшафтной характеристики. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1950. 295 с.
11. *Ballinger A., Lake P. S.* Energy and nutrient fluxes from rivers and streams into terrestrial food webs // Marine and Freshwater Research. 2006. Vol. 57. P. 15–28.
12. Особо охраняемые природные территории Саратовской области : национальный парк, природные



- микрорезерваты, памятники природы, дендрарий, ботанический сад, особо охраняемые геологические объекты / Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратовской области; науч. ред. В. З. Макаров. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2007. 300 с.
13. Панферова Е. В., Колесникова А. В., Смирнова Е. Б. Гигрофиты ООПТ «Озеро Рассказань» // Биоразнообразии и антропогенная трансформация природных экосистем : материалы Всерос. науч.-практ. конф., посвящ. памяти А. И. Золотухина и Году экологии (г. Балашов, 17–18 мая 2017 г.). Саратов : Сарат. источник, 2017. С. 157–160.
 14. Голуб В. Б., Цуриков М. Н., Прокин А. А. Коллекции насекомых : сбор, обработка и хранение материала. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2012. 339 с.
 15. Renkonen O. Statisch-ökologische Untersuchungen über die terrestrische Käferwelt der finnischen Bruchoore // Ann. Zool. Soc. Zool. Bot. Fenn. Vanamo. 1938. Vol. 6. P. 1–231.
 16. Шарова И. Х. Жизненные формы жужелиц (Coleoptera, Carabidae). М. : Наука, 1981. 360 с.
 17. Кащеев В. А. Классификация морфоэкологических типов имаго стафилинид // TETHYS Entomological Research. 1999. № 1. С. 157–170.
 18. Jäch M. A. Annotated check-list of aquatic and riparian/littoral beetle families of the world (Coleoptera) // Water Beetles of China. 1998. Vol. 2. P. 25–42.
 19. Jäch M. A., Balke M. Global diversity of water beetles (Coleoptera) in freshwater // Hydrobiologia. 2008. Vol. 595. P. 419–442.
 20. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata – Mухophaga – Aдеphaga / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2003. 819 p.
 21. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 6. Chrysomeloidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2010. 924 p.
 22. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 7. Curculionoidea I / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2011. 373 p.
 23. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 8. Curculionoidea II / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2013. 700 p.
 24. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2/1. Revised and updated version. Hydrophiloidea-Staphylinoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2015. 1702 p.
 25. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 3/1. Revised and updated version. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Vuprestoidea, Byrrhoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2016. 984 p.
 26. Сажнев А. С., Прокин А. А., Петров П. Н. Обзор водных жесткокрылых подотряда Aдеphaga (Coleoptera : Gyrimidae, Haliplidae, Noteridae, Dytiscidae) Саратовской области (Россия) // Изв. Харьк. энтомол. о-ва. 2010. Т. 28, вып. 2. С. 19–31.
 27. Зайцев Ф. А. Материалы по фауне водных жуков Саратовской и Самарской губерний // Работы Волж. биол. станции. 1928. Т. 10, вып. 1. С. 3–27.
 28. Сажнев А. С. Фаунистический состав и экологическая структура колеоптерокомплексов (Insecta, Coleoptera) экотонных «вода–суша» на территории Саратовской области : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2014. 19 с.
 29. Красная книга Тамбовской области : животные / Государственный комитет по охране окружающей среды Тамбовской области. Тамбов : Тамбовполиграфиздат, 2000. 350 с.
 30. Красная книга Воронежской области : в 2 т. Т. 2. Животные. Воронеж : МОДЭК, 2011. 424 с.
 31. Володченко А. Н. К познанию фауны жужелиц (Coleoptera, Carabidae) Саратовского Прихоперья // Фундаментальные проблемы энтомологии в XXI веке : материалы междунар. науч. конф. Санкт-Петербург, 2011. СПб. : Изд-во С-Петерб. ун-та, С. 28.
 32. Сахаров Н. Л. Жуки окрестностей Мариинского земельного училища и других мест Саратовской губернии // Тр. Сарат. о-ва естествоисп. и люб. природы. 1905. Т. 4, вып. 2. С. 3–86.
 33. Комаров Е. В. Жужелицы рода *Badister* Clairv. (Col., Carabidae) фауны СССР // Энтومол. обозрение. 1991. Т. 70, № 1. С. 93–108.
 34. Гребенников К. А. Фауна и экологические особенности коротконадкрылых жуков (Coleoptera, Staphylinidae) Нижнего Поволжья // Биоразнообразии насекомых юго-востока Европейской части России. Волгоград : Нисса-Регион, 2002. С. 52–92.
 35. Сажнев А. С. К фауне трясинников (Coleoptera: Scirtidae) Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2017. Вып. 14. С. 79–80.
 36. Шаповалов А. М. Жуки-усачи (Coleoptera, Cerambycidae) Оренбургской области : фауна, распространение, биология // Тр. Оренб. отд-ния РЭО. Вып. 3. Оренбург : Типогр. «Экспресс-печать», 2012. 224 с.
 37. Забалуйев И. А. К фауне жесткокрылых (Insecta, Coleoptera) окрестностей города Энгельса Саратовской области : аннотированный список видов // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2010. Вып. 8. С. 27–36.
 38. Bienkowski A. O. A monograph of the genus *Chrysolina* Motschulsky, 1860 (Coleoptera : Chrysomelidae) of the world. Part 1. Moscow : Techpolygraphcentre Publ., 2007. 417 p.
 39. Беньковский А. О., Орлова-Беньковская М. Я. Фауна жуков-листоедов (Coleoptera, Chrysomelidae) Национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Национального парка «Хвалынский». Саратов ; Хвалынский : Науч. кн., 2009. Вып. 1. С. 10–24.
 40. Беньковский А. О. Листоеды-радужницы (Coleoptera : Chrysomelidae : Donaciinae). Ливны : Издатель Мухометов Г. В., 2014. 380 с.
 41. Дедюхин С. В. Долгоносикиобразные жесткокрылые (Coleoptera, Curculionoidea) Вятско-Камского междуречья : фауна, распространение, экология. Ижевск : Удмурт. ун-т, 2012. 340 с.



42. Исаев А. Ю. Определитель жесткокрылых Среднего Поволжья (Ч. III. Polyphaga-Phytophaga). Ульяновск : Вектор-С, 2007. 256 с.
43. Smreczynski St. Klucze do oznaczania owadów Polski. XIX (98d). Ryjkwce – Curculionidae. Podrodzina – Curculioninae. Warszawa : Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1972. 195 p.
44. Smreczynski St. Klucze do oznaczania owadów Polski. XIX (98e). Ryjkwce – Curculionidae. Podrodzina – Curculioninae. Plemiona: Barini, Coryssomerini, Ceutorhynchini. Warszawa : Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1974. 180 p.

The Preliminary Data about Spring Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province)

A. S. Sazhnev, A. N. Volodchenko, D. A. Trushov

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

Alexey N. Volodchenko, ORCID 0000-0003-3742-4352, Balashov Institute of Saratov State University, 83, Karl Marks Str., Balashov, 412300, Russia, kimixla@mail.ru

Dmitry A. Trushnov, Balashov Institute of Saratov State University, 83, Karl Marks Str., Balashov, 412300, Russia, elizium550@yandex.ru

In the article the results of short-term investigations of water-land biotopes of the natural monument «Rasskazan' Lake» (Balashov district of the Saratov Province) is presents. Compiled a list of 67 species from 9 families Coleoptera. 8 spesies – *Chlaenius nitidulus* (Schrank, 1781), *Demetrius monostigma* Samouelle, 1819, *Agonum versutum* Sturm, 1824 *Pterostichus ovoideus* (Sturm, 1824), *Lathrobium brunnipes* (Fabricius, 1793), *Stenus similis* (Herbst, 1784), *Plateumaris sericea* (Linnaeus, 1761) and *Notaris acridulus* (Linnaeus, 1758) are recorded for the Saratov Province in the first time. A rare hygrophilous species of *Blethisa multipunctata* (Linnaeus, 1758) was recorded. The polydominance of the community is present, 7 species of dominants and subdominants are registered (*Oodes helopioides* – 9.57%, *Oodes gracilis* – 7.54%, *Pterostichus minor* – 6.09%, *Agonum lugens* – 8.41%, *Badister collaris* – 5.51%, *Philonthus fumarius* и *Paederus riparius* – 5.22%). The ecological groups of Coleoptera in the collections are represented by: true water beetles – 7.58%; shore beetles (semi-aquatic) – 4.55%; false water beetles (amphibiotic) – 7.58%, facultative water beetles – 72.73%, and random species (labile complex) – 7.58%. The group of facultative water beetles (families Carabidae and Staphylinidae) is outstanding by abundance. For ground beetles and staphylinids an analysis of morphoecological forms was carried out. The studies of ecotones of the protected natural area «Rasskazan' Lake» require further continuation.

Key words: beetls, fauna, Saratov Province, biodiversity.

Образец для цитирования:

Сажнев А. С., Володченко А. Н., Трушов Д. А. Предварительные данные по весенней фауне жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) памятника природы «Озеро Рассказань» (Саратовская область) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 170–178. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-170-178.

Cite this article as:

Sazhnev A. S., Volodchenko A. N., Trushov D. A. The Preliminary Data about Spring Beetles Fauna (Insecta : Coleoptera) of the Natural Monument «Rasskazan' Lake» (Saratov Province). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 170–178 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-170-178.



УДК 577.114.083

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НА ПРОДУКЦИЮ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДА *STREPTOCOCCUS THERMOPHILUS*

Н. А. Фокина, Г. Т. Урядова, Л. В. Карпунина

Фокина Надежда Александровна, микробиолог, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, fockina.nadejda@yandex.ru

Урядова Галина Тимофеевна, аспирант, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, eni_galina@mail.ru

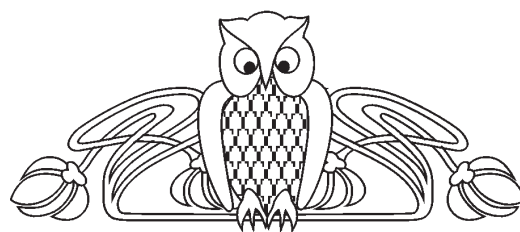
Карпунина Лидия Владимировна, доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии, биотехнологии и химии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, karpuninal@mail.ru

Выделен экзополисахарид *Streptococcus thermophilus*. Подобраны условия культивирования бактерий для максимального выхода экзополисахарида. Бактериальную культуру *S. thermophilus* инкубировали в течение 48 часов в жидкой питательной среде А. Welman при 38 °С, 180 об/мин на термостатируемом шейкере-инкубаторе. В качестве источника углерода были использованы сахароза, лактоза и глюкоза. Для продуцирования экзополисахарида наилучшим источником углерода оказалась сахароза. Выделение экзополисахарида проводили по методу J. Cerning в нашей модификации. Очистку выделенного ЭПС от низкомолекулярных соединений осуществляли с помощью гель-фильтрации на колонке с наполнителем Sephadex G-50. Экзополисахарид *S. thermophilus* не содержал в своем составе белок, нуклеиновые кислоты и клетки продуцента. Наличие белка определяли методом М. Бредфорд, содержание нуклеиновых кислот – на спектрофотометре при 260 нм, отсутствие бактерий в препарате контролировали путем микроскопирования по методу Грама. Изучали влияние времени культивирования *S. thermophilus* на продукцию экзополисахарида, выход которого определяли фенол-серным методом. Было показано, что максимальная продукция ЭПС совпадала с максимальным ростом культуры стрептококка и приходилась на стационарную фазу роста.

Ключевые слова: бактерии, стрептококк, экзополисахарид, выделение, очистка.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-179-181

В последние годы большое внимание уделяется экзополисахаридам (ЭПС) микробного происхождения в связи с их физиологической значимостью в организме человека и животных и возможностью применения в различных отраслях народного хозяйства [1–4]. Продуцентами ЭПС являются микроорганизмы различных родов и видов [5–9]. Среди них менее изученными являются молочнокислые бактерии [10–11].



Целью данной работы явилось выделение экзополисахарида *Streptococcus thermophilus* и изучение продукции ЭПС в зависимости от источника углерода и времени культивирования.

Материалы и методы

Объектом исследования явилась культура *Streptococcus thermophilus*, которая была получена из ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (г. Москва).

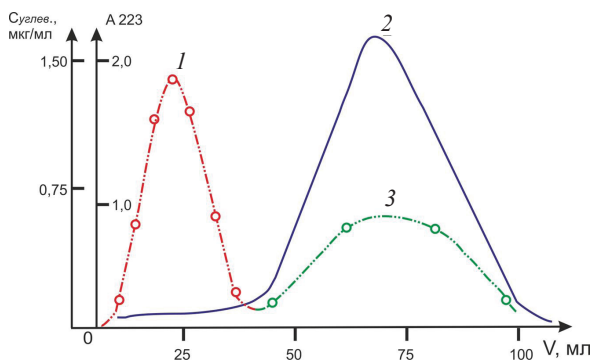
Культивирование *Streptococcus thermophilus* проводили при 38 °С в течение 48 ч на термостатируемом шейкере-инкубаторе ES-20 (Литва) при 180 об/мин на среде А. Welman [12]. Выделение осуществляли по методу J. Cerning [13] в нашей модификации. Очистку ЭПС проводили методом гель-фильтрации на колонке с носителем Sephadex G-50. Наличие белка определяли методом М. Бредфорд [14], содержание нуклеиновых кислот на спектрофотометре «Cary 100 Scan» («Varian», США) при 260 нм [15], концентрацию углеводов – фенол-серным методом [16].

Результаты и их обсуждение

Выделение ЭПС проводили методом J. Cerning [13] в нашей модификации. Для этого бактерии *S. thermophilus* выращивали на среде А. Welman при 38 °С, при 180 об/мин на шейкере-инкубаторе в течение 48 ч. Затем культуральную жидкость центрифугировали при 3000 г в течение 30 мин. Осадок биомассы удаляли, а освобожденную от клеток продуцента культуральную жидкость упаривали на роторном испарителе N-1100VWD (Япония). Отсутствие бактерий на данном этапе контролировали путем микроскопирования методом Грама. Затем ЭПС осаждали двойным объемом 96%-ного этилового спирта. Полученный концентрат растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, далее центрифугировали при 3000 г в течение 30 мин и осаждали двойным объемом 96%-ного этилового спирта. Процедуру центрифугирования и переосаждения повторяли еще 2 раза. Дальнейшую очистку проводили методом гель-фильтрации на



колонке, используя в качестве носителя Sephadex G-50. В качестве элюента использовали 1М CH_3COOH , pH 5,5 (рисунок). Выделенный ЭПС после высушивания (сушка лиофильная, COOLSAF 55-4 SISTEM, ScanLaf, Дания) представлял собой порошок светло-коричневого цвета, без запаха, не имеющий в своем составе белка, нуклеиновых кислот и клеток продуцента.



Хроматограммы экзополисахарида *S. thermophilus* (1, 490 нм), пигмента (2), примесей, не дающих реакцию фенол-серным методом при 490 нм (3) на колонке с Sephadex G-50. $V_0 = 35$. Буфер уксуснокислый 1М (pH 5,5). Скорость элюции 1,0 мл/мин

Из литературных данных известно [17, 18], что на биосинтез ЭПС оказывает влияние наличие разных источников углерода в среде культивирования. Для молочнокислых бактерий такими источниками углевода являются глюкоза, сахароза, лактоза, а также комбинации этих сахаров.

Исходя из этого изучали влияние данных углеводов на продукцию ЭПС *S. thermophilus*. Было показано (таблица), что при выращивании стрептококка на среде с глюкозой выход ЭПС составлял 1,5 г/л. При внесении в среду культивирования лактозы продукция ЭПС была равна 1,7 г/л. При добавлении же сахарозы в среду культивирования продукция ЭПС увеличивалась до 2,3 г/л. Имеются работы [19], свидетельствующие о том, что и для других бактерий, в частности ксантомонад, наилучшим источником углерода для продукции ЭПС также являлась сахароза.

Влияние углеводов на продукцию ЭПС *S. thermophilus*

Углевод	Продукция ЭПС, г/л
Глюкоза	1,5±0,4
Лактоза	1,7±0,2
Сахароза	2,3±0,2

В литературе встречаются сведения о том, что продукция ЭПС у некоторых молочнокислых бактерий совпадает с ростом самой культуры

[20]. Для изучения влияния времени культивирования на продукцию ЭПС строили кривую роста *S. thermophilus*. Бактерии выращивали на среде с сахарозой. Параллельно с ростом данной культуры в процессе культивирования определяли выход ЭПС фенол-серным методом. Было показано, что максимальный рост культуры стрептококка совпадал с максимальной продукцией ЭПС и приходился на стационарную фазу роста (20–24 часа), что хорошо совпадает с данными других исследователей [20].

Таким образом, из культуры *S. thermophilus* был выделен ЭПС, не содержащий в своем составе белок, нуклеиновые кислоты и клетки продуцента. Подобраны условия культивирования бактерий для максимального выхода ЭПС: источник углерода – сахароза и время культивирования.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Сергею Владимировичу Семенову, сотруднику ООО «ВИК – здоровье животных» кандидату биологических наук за оказанную помощь в проведении гель-фильтрации.

Список литературы

1. Ботвинко И. В. Экзополисахариды бактерий // Успехи микробиологии. 1985. Т. 20. С. 79–122.
2. Ермольева З. В., Вайсберг Г. Е. Стимуляция неспецифической резистентности организма и бактериальные полисахариды. М.: Медицина, 1976. 184 с.
3. Ширококов В. П. Медицинская микробиология, вирусология и иммунология. Винница: Нова книга, 2015. 896 с.
4. Иммунобиологические препараты и перспективы их применения в инфектологии / под ред. Г. Г. Онищенко. М.: ГОУ ВУНМЦ Минздрава РФ, 2002. 608 с.
5. Няникова Г. Г., Куприна Е. Э., Пестова О. В., Водолажская С. В. Иммобилизация на хитине *Bacillus subtilis* – продуцента экзополисахаридов // Прикладная биохимия и микробиология. 2002. № 3. С. 300–304.
6. Ксенофонтов Б. С., Козодаев А. С., Таранов Р. А., Сенник Е. В., Виноградов М. С., Воропаева А. А. Особенности получения экзополисахаридов биотехнологическим способом // Universum: Химия и биология: электрон. науч. журн. 2015. № 5 (13). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2126>.
7. Ганина В. И., Рожкова Т. В. Анализ зарубежных исследований в области молочнокислых бактерий, синтезирующих экзополисахариды // Изв. вузов. Пищевые технологии. 2005. № 5–6. С. 65–66.
8. Garcia-Ochoa F. Xanthan gum: production, recovery and properties // Biotechnology Advance. 2000. Vol. 18. P. 549–579.



9. Boyd A., Chakrabarty A. M. *Pseudomonas aeruginosa* biofilms : role of the alginate exopolysaccharide // J. Ind. Microbiol. 1995. Vol. 15. P. 162–168.
10. Артюхова С. И., Меньших С. А. Об актуальности-использования молочнокислых бактерий, синтезирующих экзополисахариды при производстве кисломолочного напитка «ТАН» // Междунар. журн. эксперимент. образования. 2016. № 12 (ч. 1). С. 11.
11. Красникова Л. В., Маркелова В. В. Синтез экзополисахаридов штаммами *L. acidophilus* в молочной сыворотке // Изв. вузов. Пищевая технология. 2013. № 4 (334). С. 26–28.
12. Welman A. D., Maddox I. S., Archer R. H. Screening and selection of exopolysaccharide-producing strains of *Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus* // J. Appl. Microbiol. 2003. Vol. 95. P. 1200–1206.
13. Cerning J., Boullianne C., Desmazeaud M. Isolation and characterization of exocellular polysaccharide produced by *Lactobacillus bulgaricus* // Biotechnol. Lett. 1986. Vol. 8. P. 625–628.
14. Bradford M. A rapid and sensitive method for the quantitation of micro-gram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // Anal. Biochem. 1976. Vol. 72, № 1. P. 248–254.
15. Остерман Л. А. Хроматография белков и нуклеиновых кислот. М. : Наука, 1985. 536 с.
16. Dubois M., Gilles K. A., Hamilton J. K., Rebers P. A., Smith F. Colorimetric method for Termination of sugars and related substances // Anal. Chem. 1956. Vol. 28, № 3. P. 350–356.
17. Gamar-Nourani L., Blondeau K., Simonet J.-M. Physiological approach to extracellular polysaccharide production by *Lactobacillus rhamnosus* strain C83 // J. Appl. Microbiol. 1997. Vol. 83. P. 281–287.
18. Yüksesdag Z. N., Aslim B. Influence of different carbon sources on exopolysaccharide production by *Lactobacillus delbrueckii subsp. vulgaricus* (B3, G12) and *Streptococcus thermophilus* (W22) // Braz. Arch. Biol. Technol. 2008. Vol. 51, № 3. P. 581–585.
19. Рысмухамбетова Г. Е., Карпунина Л. В., Бухарова Е. Н., Жемеричкин Д. А. Выделение и очистка экзополисахаридов из ксантомонад // Вестн. Саратов. гос. аграр. ун-та им. Н. И. Вавилова. 2008. № 4. С. 42–45.
20. Deveau H., Van Calsteren M., Moineau S. Effect of exopolysaccharides on phage-host interactions in *L. lactis* // J. Appl. and Environ. Microbiol. 2002. Vol. 68. P. 4364–4369.

The Influence of Culture Conditions on Production of Exopolysaccharide of *Streptococcus Thermophilus*

N. A. Fokina, G. T. Uryadova, L. V. Karpunina

Nadezhda A. Fokina, ORCID 0000-0002-0911-0287, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, fockina.nadejda@yandex.ru

Galina T. Uryadova, ORCID 0000-0002-3684-9028, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, eni_galina@mail.ru

Lidia V. Karpunina, ORCID 0000-0002-9985-9944, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, karpuninal@mail.ru

Isolated exopolysaccharide *Streptococcus thermophilus*. The conditions for the cultivation of bacteria for the maximum yield of the exopolysaccharide were selected. The bacterial culture of *S. thermophilus* was incubated for 48 hours in a liquid nutrient medium A. Welman at 38 °C, 180 rpm. on a thermostated shaker-incubator. As a source of carbon were used: sucrose, lactose and glucose. For the production of exopolysaccharide, the best source of carbon was sucrose. Isolation of the exopolysaccharide was carried out according to the J. Cerning method in our modification. Purification of the isolated EPS from low molecular weight compounds was carried out by gel filtration on a column filled with Sephadex G-50. The exopolysaccharide of *S. thermophilus* did not contain protein, nucleic acids and producer cells. The presence of protein was determined by M. Bradford's method, the nucleic acid content on a spectrophotometer at 260 nm, the absence of bacteria in the preparation was monitored by microscopy using the Gram method. The influence of the time of cultivation of *S. thermophilus* on the production of exopolysaccharide was studied, the yield of which was determined by the phenol-sulfur method. It was shown that the maximum production of EPS coincided with the maximum growth of streptococcal culture and accounted for the stationary phase of growth. **Key words:** bacteria, *Streptococcus*, exopolysaccharide (EPS), isolation, purification.

Acknowledgements: The authors are grateful to the employee of LLC "VIC – Animal Health" to Sergey V. Semenov for the rendered help in carrying out gel filtration.

Образец для цитирования:

Фокина Н. А., Урядова Г. Т., Карпунина Л. В. Влияние условий культивирования на продукцию экзополисахарида *Streptococcus Thermophilus* // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 179–181. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-179-181.

Cite this article as:

Fokina N. A., Uryadova G. T., Karpunina L. V. The Influence of Culture Conditions on Production of Exopolysaccharide of *Streptococcus Thermophilus*. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 179–181 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-179-181.



УДК 595.6

НОВЫЕ ВИДЫ МНОГОНОЖЕК (MYRIAPODA) В ФАУНЕ НИЖНЕГО ПОВОЛЖЬЯ

Ю. С. Волкова

Волкова Юлия Сергеевна, аспирант кафедры биологии и химии, Ульяновский государственный педагогический университет имени И. Н. Ульянова, beeme7@mail.ru

В результате обработки коллекционных материалов Зоологического музея МГУ, ЗИН РАН, сборов, хранящихся на кафедре биологии и химии Ульяновского государственного педагогического университета и на кафедре морфологии и экологии животных Саратовского государственного университета, а также изучения всех доступных на настоящий момент литературных источников для территории Нижнего Поволжья (в рамках Саратовской, Волгоградской, Оренбургской и Астраханской областей, а также Республики Калмыки) приводится 5 видов двупарноногих, 12 видов геофиломорфных, 3 вида сколопендровых, 11 видов костянок и 1 вид скутигероморфных многоножек. В настоящей статье 2 вида губоногих (*Arctogeophilus macrocephalus* Folkmanova et Dobroruka, 1960, *Lithobius forficatus* (Linnaeus, 1758)) и 2 вида двупарноногих (*Leptoiumulus proximus* (Nemes, 1896), *Megaphyllum rossicum* (Timotheew, 1897)) впервые отмечаются для региона. Проанализировано распространение видов в пределах Нижнего Поволжья. В ходе дальнейших исследований вероятно обнаружение новых элементов мириаподофауны на территории исследуемого региона, особенно на солонцеватых и остепненных участках Астраханской области и Республики Калмыки.

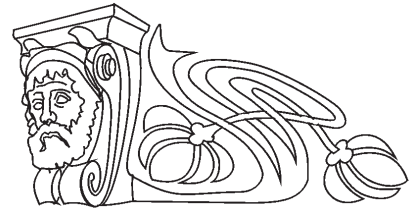
Ключевые слова: Нижнее Поволжье, фауна, многоножки.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-182-184

В данной работе мы отмечаем в фауне многоножек Нижнего Поволжья 4 вида, ранее для данной территории не указанных.

Предварительная информация о фаунистическом составе многоножек Нижнего Поволжья содержится в ряде статей [1–6]. Всего, согласно литературным данным к настоящему моменту с территории различных областей Нижнего Поволжья известно 5 видов двупарноногих и 27 видов губоногих.

В ходе наших исследований был обработан коллекционный материал, хранящийся в фондах ЗИН РАН (г. Санкт-Петербург), Зоологического музея Московского государственного университета (ЗМ МГУ), Саратовского государственного университета (СГУ) и Ульяновского государственного педагогического университета (УлГПУ). Всего было обработано около сотни экземпляров двупарноногих и губоногих многоножек. Определение собранного материала осуществлялось при помощи определительных ключей авторства отечественных исследователей, по которым также принята система, используемая в данной работе [3, 4, 6]. В ходе



исследования для Нижнего Поволжья впервые были отмечены следующие виды:

Кл. Diplopoda (двупарноногие)

Отр. Julida (кивсяки)

Leptoiumulus proximus (Nemes, 1896)

Материал: 2♀♀, Саратовская обл., Хвалынский р-н, 18.05.2012 (В. В. Аникин); ♀, Саратовская область, Хвалынский р-н, 5 км 3 Хвалынска, окр. базы СГУ, лесостепь, N 52°29'26" – E 48°02'75", 19, мел, 17.05.2017 (В. В. Аникин).

Распространение: в Поволжье указан для Ульяновской, Пензенской областей [2], а также Республики Мордовии [5].

Megaphyllum rossicum (Timotheew, 1897)

Материал: 2♀♀, Саратовская обл., Хвалынский р-н, 18.05.2012 (В. В. Аникин).

Распространение: в Поволжье известен в Ульяновской, Пензенской областях [2], а также Республики Мордовии [5].

Кл. Chilopoda (губоногие)

Отр. Geophilomorpha (геофилы)

Arctogeophilus macrocephalus Folkmanova et Dobroruka, 1960

Материал: 3♀♀, Астраханская обл., п. Досанг, левый берег реки Ахтубы, 05.2007 (Фролов, Ахметова, колл. ЗИН); Астраханская обл., 2♀♀, Богдинско-Баскунчакский заповедник, берег р. Горькая, N 48°13', E 046°58', 19.04.2014 (В. В. Золотухин); ♀, Богдинско-Баскунчакский заповедник, Суриковская балка, 5.05.2014 (В. Долгунов); 2♀♀, Оренбургская обл., с. Тоцкое, 05.2010 (Д. Косова); 2♂♂, ♀, Саратовская обл., Воскресенский р-н, 3 км Ю пос. Чардым, N 51°46'16", E 46°18'11", 29.07.2016 (В. В. Аникин).

Распространение: в Поволжье известен в Ульяновской, Пензенской областях [1, 2], Республики Мордовии [5].

Отр. Lithobiomorpha (костянки)

Lithobius forficatus (Linnaeus, 1758)

Материал: ♀, Саратовская область, Хвалынский р-н, 5 км 3 Хвалынска, окр. базы СГУ, лесостепь, N 52°29'26" – E 48°02'75", 19, мел, 17.05.2017, (В. В. Аникин); 2♂♂, ♀, Саратов, пос. Агафоновка, 16.04.2017 (В. В. Аникин).

Распространение: в Поволжье известен в Ульяновской, Пензенской областях, Республик Татарстан и Чувашия [2, 3], а также Республики Мордовии [5].

Перечень видов с указанием областей их обнаружения дан нами в таблице.



Новые виды многоножек в фауне Нижнего Поволжья

Вид	Область
Кл. Diplopoda (двупарноногие); отр. Julida (кивсяки)	
<i>Leptoilulus proximus</i> (Nemec, 1896)	Саратовская
<i>Megaphyllum rossicum</i> (Timotheew, 1897)	
Кл. Chilopoda (губоногие); отр. Geophilomorpha (геофилы)	
<i>Arctogeophilus macrocephalus</i> Folkmanova et Dobroruka, 1960	Астраханская, Саратовская, Оренбургская
Отр. Lithobiomorpha (костянки)	
<i>Lithobius forficatus</i> (Linnaeus, 1758)	Саратовская

Таким образом, фаунистический состав многоножек Нижнего Поволжья с учетом полученных нами данных насчитывает 7 видов двупарноногих и 31 вид губоногих. Логичным будет отметить, что список видов, известный на настоящий момент для территории Нижнего Поволжья, является далеко не окончательным. В ходе дальнейших исследований наиболее вероятно обнаружение новых для данной территории видов многоножек.

Благодарности

Выражаю благодарность В. В. Золотухину (УлГПУ) за ценные рекомендации и помощь в написании данной статьи. Кроме того, выражаю благодарность В. В. Аникину (СГУ), Е. А. Кузьмину (УлГПУ), В. А. Долгунову (УлГПУ) и кураторам коллекций ЗМ МГУ и ЗИН РАН А. А. Шилейко и В. А. Кривоухатскому. Также хочу выразить благодарность С. И. Головачу (ИПЭЭ РАН) за помощь в определении двупарноногих.

Данное исследование проведено на базе кафедры биологии и химии УлГПУ. Работа выполнена в рамках внутривузовского конкурса грантов для поддержки научных коллективов ФГБОУ ВО «УлГПУ им. И. Н. Ульянова» в 2017 г.

Список литературы

1. Волкова Ю. С. Аннотированный каталог геофилморфных многоножек (Myriapoda, Geophilomorpha) Европейской России // Зоол. журн. 2016. Т. 95, № 6. С. 669–678.
2. Волкова Ю. С. Фауна многоножек Нижнего Поволжья // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье. Саратов, 2017. Вып. 14. С. 34–42.
3. Залеская Н. Т. Определитель многоножек – косянок СССР. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1978. 108 с.

4. Локишина И. Е. Определитель двупарноногих многоножек равнинной части Европейской территории СССР. М. : Наука, 1969. 41 с.
5. Ручин А. Б. К фауне многоножек (Myriapoda) Мордовии // Молодой ученый. 2014. № 2. С. 387–390.
6. Фарзалиева Г. Ш. Фауна и хронология многоножек (Myriapoda) Урала и Приуралья : дис. ... канд. биол. наук. Пермь, 2008. 189 с.

New for a Fauna of the Lower Volga Species of Centipedes and Millipedes

Ju. S. Volkova

Julya S. Volkova, ORCID 0000-0002-4014-3140, Ulyanovsk State Pedagogical University, 4, 100-letiya Lenina Sq., Ulyanovsk, 432700, Russia, beeme7@mail.ru

5 species of millipedes, 12 species of geophilomorph centipedes, 3 species of scolopendromorpha centipedes, 11 species of lithobiids and 1 species of scutigermorph centipedes are listed for the territory of the Lower Volga region (in the limits of Saratov, Volgograd, Orenburg and Astrakhan regions and Kalmyk Republic) as a result of processing of collection materials kept in ZM MSU, ZIN RAS, collection of the Department of Biology and Chemistry of the UISPU and of the Department of Animal Morphology and Ecology, Saratov State University, and exploring of literary sources. 2 species of centipedes (*Arctogeophilus macrocephalus* Folkmanova et Dobroruka, 1960, *Lithobius forficatus* (Linnaeus, 1758)) and 2 species of millipedes (*Leptoilulus proximus* (Nemec, 1896), *Megaphyllum rossicum* (Timotheew, 1897)) are for the first time listed for the region. Analyzed distribution of species in the Lower Volga region is given. A possibility to discover new myriapodic elements in the fauna of Lower Volga is still open for further research, especially on saline and steppe areas of Astrakhan region and Kalmyk Republic.

Key words: Lower Volga, fauna, centipedes, millipedes.

Acknowledgements: The author is grateful to Vadim V. Zolotuhin (Ulyanovsk State Pedagogical University) for the valuable advices and assistance in writing this article. The author expresses his gratitude to the persons, who have provided the materials – Vasily V. Anikin (Saratov State



University), Evgeny A. Kuzmin (Ulyanovsk State Pedagogical University), Vladislav A. Dolgunov (Ulyanovsk State Pedagogical University) and to the curators of the collections of the Zoological Museum of Moscow State University and Zoological Institute of RAS: Arkady A. Shileiko, Viktor A. Krivokhatsky. Also the author wants to express his gratitude to Sergey I. Golovatch (A. N. Severtsov

Institute of Ecology and Evolution) for assistance in determining of millipedes.

The study was conducted at the Department of Biology and Chemistry of the Ulyanovsk State Pedagogical University. This article was performed within the framework of the internal grant competition to support research teams of the Ulyanovsk State Pedagogical University in 2017.

Образец для цитирования:

Волкова Ю. С. Новые виды многоножек (Myriapoda) в фауне Нижнего Поволжья // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 182–184. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-182-184.

Cite this article as:

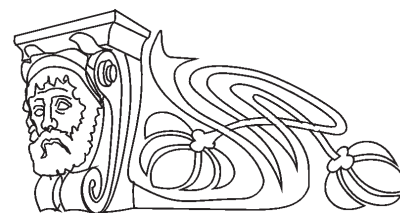
Volkova Ju. S. New for a Fauna of the Lower Volga Species of Centipedes and Millipedes. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 182–184 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-182-184.



УДК 633.11:581.48:575.1

ВЛИЯНИЕ *Lr*-ГЕНОВ НА ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ЗЕРНОВКИ ПШЕНИЦЫ

Т. М. Прохорова, С. А. Степанов



Прохорова Татьяна Михайловна, кандидат биологических наук, старший преподаватель кафедры морфологии, патологии животных и биологии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, ProkhorovaTM@yandex.ru

Степанов Сергей Александрович, доктор биологических наук, заведующий кафедрой микробиологии и физиологии растений, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, hanin-hariton@yandex.ru

Для защиты мягкой пшеницы от ржавчинных болезней широко привлекаются интрогрессивные гены устойчивости, локализованные в чужеродных транслокациях. В литературе отсутствуют сведения о влиянии *Lr*-генов на отдельные структуры зародыша зерновки. Для решения этой проблемы были изучены линии Добрыня, устойчивые к листовой ржавчине. В работе представлены результаты исследования анатомо-морфологического строения зерновки мягкой пшеницы с *Lr*-генами устойчивости к листовой ржавчине. Установлены различия между линиями с транслокациями по основным зародышевым структурам зерновки: щитку, колеоптилю и зародышевым листьям. Линейные параметры изученных структур зародыша варьировали в пределах следующих значений: длина щитка – 2255–2555, ширина – 2220–2398 мкм; длина колеоптиля – 1532–1667, ширина – 1385–1470 мкм; длина первого зародышевого листа – 955–1052 мкм, длина второго листа – 394–440 мкм; длина третьего листа – 181–208 мкм.

Ключевые слова: мягкая пшеница, интрогрессивные линии, зерновка, щиток, колеоптиль, зародышевые листья.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-185-188

Среднее Поволжье – зона рискованного земледелия, где засушливые годы чередуются с острозасушливыми и умеренно влажными. Помимо засухи сильное влияние на снижение продуктивности культуры оказывают фитопатогенные организмы, среди которых особенно вредоносны возбудители ржавчины. По данным многих авторов [1–3], потери урожая зерна от бурой ржавчины в Поволжье могут достигать 30%, а у восприимчивых сортов в эпифитотийные годы – 40–62%.

Наиболее экологически безопасный способ защиты сортов пшеницы от поражения бурой ржавчиной – введение в них соответствующих генов устойчивости – *Lr*-генов.

Одним из важных критериев, который следует учитывать в работе над устойчивостью к болезни, является то, что создаваемые линии не должны уступать лучшим районированным сортам ни по продуктивности, ни по качеству

зерна, так как переносимые гены устойчивости могут снижать ряд хозяйственно-полезных признаков. В настоящее время вопрос о влиянии *Lr*-генов на качество зерна остается предметом дискуссий. Мнения различных авторов относительно влияния *Lr*-транслокаций на урожайность и качество зерна противоречивы. В последнее время появились работы, изучающие влияние чужеродных транслокаций на различные качественные характеристики зерновки пшеницы. В работах А. И. Лайковой с соавторами при изучении продуктивности и качества зерна у иммунных линий было установлено, что интрогрессированный генетический материал не оказывает отрицательного влияния на данные признаки; они достоверно не отличались от сорта-реципиента, а некоторые даже превосходили его по отдельным показателям, в частности по содержанию клейковины и белка [4]. В исследованиях В. А. Крупнова и др. было выявлено, что транслокация *Lr19* от *Agropyron elongatum* Host. не оказывает отрицательного влияния на содержание клейковины и ее качество в зерновке мягкой пшеницы [5].

Некоторые исследователи сообщают о негативном влиянии чужеродных генов устойчивости на признаки, связанные с урожайностью и качеством зерна у линий мягкой пшеницы [6]. Негативный эффект фрагмента генома *Aegilops umbellulata*, содержащего ген *Lr9*, был установлен для изогенных линий озимой пшеницы, при тестировании которых обнаружено снижение урожайности, уменьшение числа и массы зерна в колосе на 3–14% по сравнению с родительским сортом [7].

В настоящее время актуальным остается вопрос о поиске новых методов, позволяющих на ранних этапах выявить потенциальные возможности растения и вывести в короткие сроки новые продуктивные сорта. В литературе отмечена тесная связь анатомо-морфологических признаков и качества зерна пшеницы [8,9], в связи с этим представляет интерес изучение особенностей анатомо-морфологического строения основных структур зерновки. Выявление корреляции урожайности, технологических свойств зерна и анатомо-морфологических признаков зерновки



поможет на ранних этапах селекционных работ выявлять формы с высокими урожайными и хлебопекарными свойствами зерна.

В доступной литературе не выявлено данных о степени влияния *Lr*-генов на анатомо-морфологическое строение зерновки пшеницы. В связи с этим целью нашего исследования было определить на примере линий Добрыня, содержащих гены устойчивости к ржавчине (*Lr9*, *Lr19*, *Lr24*, *Lr25*), имеются ли достоверные различия между линиями по анатомо-морфологическим показателям зерновки, в частности длине и ширине щитка и колеоптиля, а также длине и ширине зародышевых листьев эмбрионального побега.

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования служили сорт-реципиент Добрыня *Lr19* и линии Добрыня, содержащие гены устойчивости к бурой ржавчине *Lr9*, *Lr24*, *Lr25*, транслокации от чужеродных видов – *Aegilops umbellulata* (*Lr9*), *Agropyron elongatum* (*Lr24*), *Secale cereale* (*Lr25*). Данные линии были созданы С. Н. Сибикеевым с коллегами (НИИСХ Юго-Восток г. Саратов) и любезно предоставлены нам для работы.

Исследования проводились в период с 2009 по 2012 г. Растения выращивали на делянках шириной 50 см по 15–20 зерен в ряду с расстоянием между рядами 25 см. Обработка полей полностью соответствовала агротехническим требованиям, предъявляемым в зоне для возделывания яровой пшеницы. Использовались неповрежденные, выровненные по размеру семена, взятые из средней части колоса главного побега. Для определения линейных размеров основных

структур зародыша зерновки – щитка, колеоптиля и зародышевых листьев эмбрионального побега, из зерновок предварительно удаляли воздух с помощью вакуумного насоса и замачивали в чашках Петри с 10 мл дистиллированной воды, через 14–15 часов семена препарировали и изучали при помощи МБС-10 ($n = 10$). Статистическую обработку результатов исследований проводили с использованием программы Excel Windows 2000.

Результаты и их обсуждение

Щиток выполняет роль органа, всасывающего питательные вещества из эндосперма и направляющего их в зоны роста зачатков основных вегетативных органов будущего растения – вначале в зародыш, а затем к проростку. В период гетеротрофного питания клетки щитка обеспечивают гидролиз клеток эндосперма и активное поглощение органических кислот, углеводов, аминокислот, низкомолекулярных пептидов. Таким образом, щитку отводится роль связующего моста между зародышем и эндоспермом, по которому в зародыш поступают питательные вещества [10, 11]. Исходя из вышеизложенного можно предположить, что большая величина щитка у отдельных линий пшеницы, возможно, будет способствовать лучшему снабжению побеговой и корневой частей проростка ассимилятами. Анализ данных измерений линейных размеров щитка линий Добрыня показал, что длина щитка варьировала от 2255 до 2555 мкм, ширина – от 2220 до 2398 мкм, причем максимальные значения как по длине, так и по ширине щитка были отмечены для линии Добрыня *Lr24* (табл. 1).

Таблица 1

Размеры щитка и колеоптиля у линий Добрыня, мкм

Линия Добрыня	Щиток		Колеоптиль	
	длина	ширина	длина	ширина
<i>Lr19</i>	2436±89	2275±79	1532±59	1385±65
<i>Lr19+Lr 9</i>	2255±78	2220±77	1542±67	1425±78
<i>Lr19+ Lr 24</i>	2555±101	2398±96	1667±63	1470±69
<i>Lr19+ Lr 25</i>	2430±96	2260±91	1552±72	1385±72
НСР _{0,95}	99	97	83	82

По длине щитка достоверные различия были обнаружены между линиями Добрыня *Lr19+Lr9* и линиями Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr25*, Добрыня *Lr19+Lr 24*, а также между линиями Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr25* и линией Добрыня *Lr19+Lr 24*. По ширине щитка досто-

верно различались между собой линии Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+Lr25* и линия Добрыня *Lr19+Lr 24*. При этом было обнаружено, что наибольшие величины как длины, так и ширины щитка были установлены для линии Добрыня *Lr19+Lr 24*.



Главная почка зародыша состоит из верхней части зародышевого стебелька с конусом нарастания и зачатков нескольких листьев, одетых двукилевым влагалищным листом или колеоптилем. Колеоптиль образует своеобразную уплощенную камеру, прикрывающую листья вместе с конусом нарастания побега, и главная функция которого – функция защитного чехла, прикрывающего почку зародыша зерновки. Защищая почку зародыша от повреждений в период прорастания, колеоптиль должен быть морфологически приспособлен к выполнению этих функций. Колеоптиль имеет форму клина с овальным основанием. Такая форма наиболее полно способствует назначению колеоптиля, а именно преодолению сопротивления почвы в период всхода проростка.

При изучении линейных размеров колеоптиля было установлено, что длина колеоптиля варьировала от 1532 до 1667 мкм, ширина – от 1385 до 1470 мкм, причем максимальные значения были также отмечены у линии Добрыня *Lr19+Lr24*. И по длине, и по ширине колеоптиля достоверно различались между собой линии Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+Lr25* и линия Добрыня *Lr19+ Lr 24*.

Закладка и формирование репродуктивных органов обусловлены функциональной деятельностью листьев. В ряде исследований было отмечено, что размеры зародышевых листьев тесно коррелируют с размерами листьев взрослого растения. Более старые по возрасту листья нижних

ярусов раньше достигают физиологической зрелости и способствуют более быстрому прохождению первых фаз развития растений. Наблюдения за растениями с удаленными листьями показали, что колосья растений, на которых были оставлены 1-, 2- и 3-й листья, по росту и состоянию развития практически не отличаются от контроля [12]. Как отмечено ранее, между длиной примордия листа и степенью дифференциации тканей, представленных в нем, прежде всего проводящих тканей, наблюдается положительная зависимость [13]. Учитывая данную особенность, следует ожидать, что линии пшеницы, отличающиеся высокими показателями длины зародышевых листьев, будут характеризоваться и более высокими показателями длины листьев взрослого растения, что при прочих равных условиях может способствовать большей величине урожайности. Таким образом, можно предположить, что различие в размерах зародышевых листьев связано с развитием колоса и, следовательно, с урожайностью сорта.

Изучение линейных размеров листовых примордиев зародыша зерновки показало, что длина первого зародышевого листа варьировала от 955 до 1052 мкм, достоверные различия были выявлены между линией Добрыня *Lr19+Lr9* и линиями Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+ Lr 24*, Добрыня *Lr19+ Lr25*. По ширине достоверные различия были обнаружены между линиями Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19 Lr25* и линиями Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+ Lr 24* (табл. 2).

Таблица 2

Размеры зародышевых листьев у линий Добрыня, мкм

Линия Добрыня	Лист					
	1-й		2-й		3-й	
	длина	ширина	длина	ширина	длина	ширина
<i>Lr19</i>	990±34	681±26	394±14	413±10	189±8	226±9
<i>Lr19+Lr 9</i>	955±36	722±23	415±12	424±13	194±9	220±10
<i>Lr19+ Lr 24</i>	1052±32	744±28	440±11	450±10	208±7	235±9
<i>Lr19+ Lr 25</i>	1017±37	712±31	409±11	428±14	181±8	214±8
HCP _{0,95}	33	31	21	21	19	20

Длина второго зародышевого листа варьировала от 394 до 440 мкм, ширина от 413 до 450 мкм. По длине второго листового примордия достоверно различались между собой линии Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+Lr25* и Добрыня *Lr19+Lr 24*. По ширине линии достоверно различались между собой ли-

нии Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+Lr25* и Добрыня *Lr19+Lr 24* (см. табл. 2).

При анализе линейных размеров третьего листового примордия было установлено, что длина варьировала от 181 до 208 мкм, ширина – от 214 до 235 мкм. Достоверные различия и по длине, и по ширине третьего зародышевого ли-



ста были обнаружены между линиями Добрыня *Lr19*, Добрыня *Lr19+Lr9*, Добрыня *Lr19+Lr25* и Добрыня *Lr19+Lr24* (см. табл. 2).

В результате проведенных измерений зародышевых структур зерновки были выявлены достоверные различия между исследуемыми линиями по следующим показателям: по длине и ширине щитка, по длине и ширине coleoptilia, по длине и ширине первого, второго и третьего зародышевых листьев. При анализе полученных результатов было обнаружено, что линия Добрыня *Lr19+Lr24* всегда отличалась максимальными показателями измерений всех исследуемых структур зародыша зерновки.

Таким образом, в результате проведенных исследований можно предположить, что *Lr*-гены обеспечивают не только устойчивость растений к бурой листовой ржавчине, но и, возможно, оказывают влияние на анатомо-морфологическое строение зерновки.

Список литературы

1. Лебедев В. Б. Ржавчина пшеницы в Нижнем Поволжье. Саратов : Изд-во Саратов. гос. аграр. ун-та, 1998. 295 с.
2. Веденева М. Л., Маркелова Т. С., Кириллова Т. В., Аникеева Н. В. Стратегия селекции болезнестойчивых сортов пшеницы в Поволжье // Агро XXI. 2002. № 2. С. 12–13.
3. Сибикеев С. Н., Дружин А.Е. Пребридинговые исследования почти изогенных линий яровой мягкой пшеницы с комбинацией транслокаций от *Agropyron elongatum* и *Aegilops ventricosa* Tausch // Генетика и селекция растений. 2015. Т.19, № 3. С. 310–315.
4. Лайкова Л. И., Арбузова В. С., Ефремова Т. Т., Попова О. М., Ермакова М. Ф. Оценка продуктивности и качества зерна у иммунных линий мягкой пшеницы сорта Саратовская 29 // Сельскохозяйственная биология. 2007. №5. С. 75–85.
5. Крупнов В. А., Васильчук Н. С. Проблемы селекции и семеноводства полевых культур // Агро XXI. 2000. № 5. С. 18–19.
6. Singh R. P., Huerta-Espino J. Effect of leaf rust resistance gene *Lr34* on grain yield and agronomic traits spring wheat // Crop. Sci. 1997. Vol. 37. P. 390–395.
7. Ortelli S., Winzeler H., Fried P. M., Nosberger J., Winzeler M. Leaf rust resistance gene *Lr9* and winter wheat yield reduction. I. Yield and yield components // Crop. Sci. 1996. Vol. 36. P. 1590–1595.
8. Строна И. Г. Проблемы семеноведения и семеноводства на современном этапе // Селекция и семеноводство. 1984. № 56. С. 85–88.
9. Степанов С. А. Морфогенез пшеницы : анатомические и физиологические аспекты. Саратов : Слово, 2001. 213 с.
10. Данович К. Н., Соболев Л. И., Жданова Л. П. Физиология семян. М. : Наука, 1982. С. 43–126.
11. Добрынин Г. М. Рост и формирование хлебных злаков. Л. : Колос, 1969. 275 с.
12. Заблуда Г. В. Влияние условий роста и развития на морфогенез и продуктивность хлебных злаков // Агробиология. 1948. № 1. С. 78–91.
13. Степанов С. А., Ивлева М. В., Касаткин М. Ю. Физиологическое значение листьев главной почки зародыша зерновки пшеницы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып.2. С. 57–60.

Influence of *Lr*-genes on Characteristics of Wheat Grain Structure

T. M. Prokhorova, S. A. Stepanov

Tatiana M. Prokhorova, ORCID 0000-0003-4530-4617, Saratov State Agrarian University, 1, Teatralnaya Sqr., Saratov, 410012, Russia, ProkhorovaTM@yandex.ru

Sergey A. Stepanov, ORCID 0000-0001-6399-7678, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, hanin-hariton@yandex.ru

To protect bread wheat from rust diseases, introgressive resistance genes located in alien translocations are commonly used. In the literature there are no data on the effect of *Lr*-genes on the structures of the embryo grain. For the solution of these problems, developed lines Dobrynya, resistant to leaf rust. In work results of research of the anatomic-morphological structure of the grains wheat *Lr*-genes of resistance to leaf rust. The differences between the lines with the translocations on the main embryonic structures grain: the shield, the coleoptiles and the embryonic leaves. The linear parameters of the studied embryo structures varied within the following values: length of the shield – 2255–2555, width – 2220–2398 microns; length of the coleoptile – 1532–1667, width – 1385–1470 microns; length of the first embryo leaf – 955–1052 microns, length of the second leaf – 394–440 microns; length of the third leaf – 181–208 microns.

Key words: common wheat, introgression lines, grain, shield, coleoptile, embryonic leaf.

Образец для цитирования:

Проخورова Т. М., Степанов С. А. Влияние *Lr*-генов на особенности строения зерновки пшеницы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 185–188. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-185-188.

Cite this article as:

Prokhorova T. M., Stepanov S. A. Influence of *Lr*-genes on Characteristics of Wheat Grain Structure. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 185–188 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-185-188.

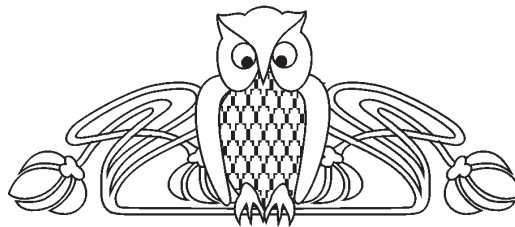


УДК 595.796

ОСОБЕННОСТИ ПИТАНИЯ МУРАВЬЕВ РОДА *FORMICA* s. str. (HYMENOPTERA, FORMICIDAE) ЛЕСНЫХ БИОТОПОВ ОКРЕСТНОСТЕЙ г. САРАТОВА

Н. С. Павлова

Павлова Надежда Сергеевна, аспирант кафедры морфологии и экологии животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Nadya1818@yandex.ru



Муравьи играют важную роль в экосистемах, участвуя в почвообразовании, регуляции численности насекомых и распространении растений. В лесах средней полосы России наиболее заметны виды рода *Formica*. На территориях, подверженных рекреационной нагрузке, изменяется характер питания муравьев в сторону уменьшения его разнообразия и количества. Для изучения особенностей питания муравьев на территориях, подверженных антропогенному воздействию, изымали пищевые объекты, приносимые в муравейник. За время наблюдений в числе добычи были зарегистрированы беспозвоночные из 12 таксономических групп. Большая часть пищевого спектра представлена насекомыми из двух отрядов: перепончатокрылыми (23.7%) и жесткокрылыми (21.3%). Значительных различий в питании муравьев в разные годы не обнаружено. Установлено уменьшение количества добычи, приносимой в гнездо муравьями рода *Formica*, по сравнению с семьями, обитающими на охраняемых природных территориях. Данный факт может свидетельствовать об уменьшении численности и деградации муравьиных семей на территории с высокой антропогенной нагрузкой. Также установлено время прекращения активности исследованных муравьев, происходящее на конец сентября, температура воздуха в это время достигает +13° – +19°C.

Ключевые слова: муравьи, пищевой спектр, *Formica*, г. Саратов.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-189-191

Муравьи как основная группа природных сообществ, участвующих в почвообразовании, и являющихся опылителями, хищниками, потребителями семян и пади и источником пищи для других животных, играют важную роль в экосистемах [1]. Представители рода *Formica* являются обычными элементами фауны насекомых лесных биотопов [2]. В средней полосе России они играют значительную роль в лесных экосистемах ввиду того, что муравьи рода *Formica* – облигатные доминанты муравьиных сообществ [3], а также из-за относительно крупных размеров и многочисленности семей. Благодаря широте экологических характеристик муравьи – удобный модельный объект для изучения закономерностей антропогенных изменений

биогеоценозов [4]. Цель исследования: установление особенностей пищевого спектра муравьев рода *Formica*, обитающих в лесных биотопах, испытывающих на себе рекреационную нагрузку. В добыче муравьев как хищников-полифагов встречается свыше 130 видов беспозвоночных [5]. На территориях, подвергающихся антропогенной нагрузке, отмечают сильное изменение состава добычи муравьев в сторону обеднения ее разнообразия и уменьшения количества [6].

Материалы и методы

Проведены наблюдения на двух муравейниках, расположенных в дубраве на территории природного парка «Кумысная поляна». Данный лесной массив испытывает сильную рекреационную нагрузку, ввиду того что располагается в пешей доступности и служит местом отдыха населения города. Гнезда, служившие объектом наблюдения в 2016 г., на следующий год обнаружены не были из-за их разорения, поэтому для исследования в 2017 г. были выбраны два других муравейника.

Исследования проводили с конца июля по сентябрь 2016 и 2017 гг. Пищевые объекты изымали в каждом муравейнике на протяжении часа. Сбор происходил в дневные часы. За время наблюдений было изъято 169 кормовых объектов (134 – в 2016 г.; 35 – в 2017 г.). Также во время наблюдений измеряли температуру приземного слоя воздуха.

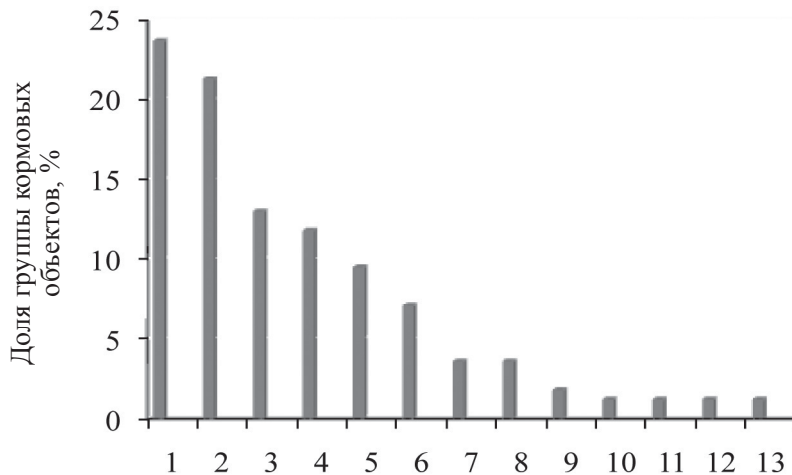
Результаты и их обсуждение

За время наблюдений в числе добычи муравьев были зарегистрированы беспозвоночные из 12 таксономических групп. В основном из класса Insecta, некрупные насекомые из следующих отрядов: Hymenoptera, Coleoptera, Diptera, Orthoptera, Lepidoptera, Hemiptera, Neuroptera и Dermaptera. Из других классов – мокрицы (класс Malacostraca, отр. Isopoda), пауки (класс Arachnida, отр. Aranei), многоножки (класс



Chilopoda, отр. Lithobiomorpha), из класса малощетинковых червей (Oligochaeta) – дождевые черви (отр. Nematoda, сем. Lumbricidae). Количественное соотношение этих групп в пищевом спектре исследуемого вида представлено на рисунке. Немного меньше половины спектра

составляют насекомые из двух отрядов: перепончатокрылые (23.7%) и жуки (21.3%). Меньше приходится на двукрылых (13%), прямокрылых (9.5%) и чешуекрылых (7.1%). Оставшиеся семь групп составляют менее 15% добычи муравьев.



Соотношение разных групп в добыче *Formica s.str.*: 1 – перепончатокрылые; 2 – жесткокрылые; 3 – двукрылые; 4 – неопознанные объекты и их останки; 5 – прямокрылые; 6 – чешуекрылые; 7 – паукообразные; 8 – полужесткокрылые; 9 – сетчатокрылые; 10 – многоножки; 11 – дождевые черви; 12 – мокрицы; 13 – кожистокрылые

В 2016 г. около 75% спектра состояло из насекомых из следующих пяти отрядов: Hymenoptera (23.9%), Coleoptera (22.4%), Diptera (13.4%), Orthoptera (9%) и Lepidoptera (8.2%).

В 2017 г. около 75% спектра пищи составляли насекомые из пяти отрядов: Hymenoptera (22.9%), Coleoptera (17.1%), Diptera (11.4%), Orthoptera (11.4%) и Hemiptera (11.4%). Таким образом, в основе рациона муравьев в разные годы мы наблюдаем разницу всего в один отряд.

Важно отметить малочисленность приносимой добычи. В 2016 г. за час наблюдений было изъято в среднем 5.4 объекта, а в 2017 г. – 4.4 объекта. Белковая пища, а у муравьев это в основном различные беспозвоночные, составляет основу питания личинок [7]. И такое небольшое количество белковой добычи может говорить о деградации и малочисленности муравьиных семей на территории с высокой антропогенной нагрузкой.

За время наблюдений было зафиксировано, что после 18 часов при температуре воздуха 23°C активность муравьев падает и они не приносят в гнездо никакой добычи. В конце сентября при температуре воздуха +13° – +19°C муравьи по-

являются на поверхности муравейника, но не посещают кормовой участок.

По данным ранее проведенных исследований в национальном парке «Хвалынский», в добыче муравьев рода *Formica* присутствуют насекомые из 11 отрядов, пауки, мокрицы и кольчатые черви [8]. В среднем за час наблюдений в гнездо доставляется более 30 особей беспозвоночных [9].

В лесах на территории Кузнецко-Салаирской горной местности у разных видов рода *Formica* в питании преобладают разные группы: представители отрядов двукрылые, полужесткокрылые и личинки насекомых [10].

Таким образом, заметного уменьшения разнообразия кормовых объектов в питание муравьев, обитающих в лесных массивах, подверженных интенсивным рекреационным нагрузкам, не обнаружено. Но установлено уменьшение более чем в шесть раз количества приносимой добычи по сравнению семьями муравьев, населяющими районы с меньшей антропогенной нагрузкой. Малочисленность добычи говорит о низкой продуктивности семей, что может свидетельствовать о деградации муравейников на территориях с высокой рекреационной нагрузкой.



Список литературы

1. Рябинин А. С., Новгородова Т. А. Фауна муравьев (Hymenoptera, Formicidae) Южного Зауралья России // Евразият. энтомол. журн. 2013. Т. 12, вып. 2. С. 161–166.
2. Красильников В. А. Материалы к фауне муравьев (Hymenoptera, Formicidae) заповедника «Присурский» (Чувашская Республика) // Науч. тр. гос. природ. заповедника «Присурский». 2017. Т. 32. С. 159–163.
3. Дмитриев С. А. Поведение фуражиров-резидентов у муравьев рода *Formica* (Hymenoptera, Formicidae) // XV Съезд Рус. энтомол. о-ва : материалы съезда (Новосибирск, 31 июля – 7 августа 2017 г.). Новосибирск : Гарамонд, 2017. С. 154–155.
4. Хоменко В.Н., Радченко А.Г., Макаревич О.Н. Мир-мекофауна (Hymenoptera, Formicidae) степных заповедников Украины : зоогеографические аспекты // Вестн. зоологии. 2008. Т. 42, вып. 2. С. 105–113.
5. Резникова Ж. И. Межвидовые отношения муравьев. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1983. 207 с.
6. Голосова М. А., Мухина О. И., Тихоморова С. М. Пищевой спектр северного лесного муравья *Formica aquilonia* в биотопах с усиленной рекреацией // Лесной вестн. 2006. Вып. 2. С. 68–70.
7. Длусский Г. М., Букин А. П. Знакомьтесь : муравьи! М. : Агропромиздат, 1986. 223 с.
8. Павлова Н.С. Особенности питания муравьев рода *Formica* (Hymenoptera : Formicidae) на территории национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) // XV Съезд Рус. энтомол. о-ва : материалы съезда (Новосибирск, 31 июля – 7 августа 2017 г.). Новосибирск : Гарамонд, 2017. С. 377–378.
9. Павлова Н. С., Аникин В. В., Рига Е. Ю. Особенности биологии муравьев (Hymenoptera, Formicidae) в

Национальном парке «Хвалынский» (Саратовская область) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2015. Т. 15, вып. 4. С. 78–82.

10. Радостева А. П. Хищническая деятельность муравьев *Formica* s. str. (Hymenoptera, Formicidae) в Кузнецко-Салаирской горной местности // XV Съезд Рус. энтомол. о-ва : материалы съезда (Новосибирск, 31 июля – 7 августа 2017 г.). Новосибирск : Гарамонд, 2017. С. 417–418.

Features Nutrition of Ants of *Formica* Genus (Hymenoptera, Formicidae) in the Forest Biotopes in the Vicinity of Saratov

N. S. Pavlova

Nadezhda S. Pavlova, ORCID 0000-0002-7754-5231, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, Nadya1818@yandex.ru

Ants are essential component of ecosystems. They participate in soil formation, regulate the number of insects and spread the seeds of plants. The species of the genus *Formica* are most noticeable in the forests of the middle zone of Russia. The number and diversity of the prey of ants decreases in the areas experiencing a recreational load. To study the feeding characteristics of ants food objects brought in the anthill were seized. Invertebrates from 12 taxonomic groups were recorded in the prey. Most of the food spectrum consists of insects of two orders: Hymenoptera (23.7%) and Coleoptera (21.3%). There were no significant differences in the feeding of ants in different years. The decrease in the number of prey is established in comparison with families living in protected natural areas. This fact may indicate a decrease in the number and degradation of ant families in an areas with a high anthropogenic load. Also, the time for termination the activity of ants is established. This happen at the end of September, the air temperature at this time reaches + 13° – + 19° C.

Key words: ants, food spectrum, *Formica*, Saratov.

Образец для цитирования:

Павлова Н. С. Особенности питания муравьев рода *Formica* S. Str. (Hymenoptera, Formicidae) лесных биотопов окрестностей г. Саратова // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 189–191. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-189-191.

Cite this article as:

Pavlova N. S. Features Nutrition of Ants of *Formica* Genus (Hymenoptera, Formicidae) in the Forest Biotopes in the Vicinity of Saratov. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 189–191 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-189-191.



УДК 59.084

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЭКЗОПОЛИСАХАРИДОВ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ НА ЗАЖИВЛЕНИЕ ОЖОГОВ У КРЫС

Г. Т. Урядова, Н. А. Фокина, А. Ю. Тяпкин,
Л. Н. Шорина, Л. В. Карпунина

Урядова Галина Тимофеевна, аспирант кафедры микробиологии, биотехнологии и химии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, eni_galina@mail.ru

Фокина Надежда Александровна, микробиолог, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, fockina.nadejda@yandex.ru

Тяпкин Александр Юрьевич, аспирант кафедры микробиологии, биотехнологии и химии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, 79085416670@yandex.ru

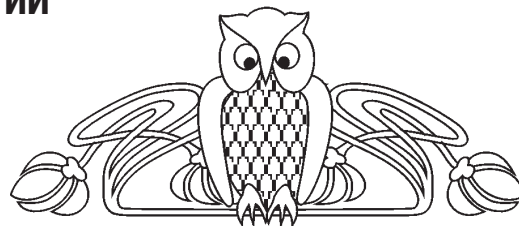
Шорина Лидия Николаевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры физиологии человека и животных, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shorinaln@rambler.ru

Карпунина Лидия Владимировна, доктор биологических наук, профессор кафедры микробиологии, биотехнологии и химии, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, karpuninal@mail.ru

Изучено влияние пленочных покрытий, созданных на основе экзополисахаридов (ЭПС) молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis* В-1662 и *Streptococcus thermophilus*, на заживление ожоговых ран у самок крыс. Установлено, что пленочные покрытия способствуют, хотя и в разной степени, заживлению ожогов степени IIIa у крыс. Нанесение пленочных покрытий на место ожога осуществляли сразу же после воспроизведения ожога и далее ежедневно в течение 28 суток. О процессе заживления судили по изменению площади поврежденной поверхности, восстановлению шерстного покрова и зарастанию ран. Было показано, что у животных с пленочными покрытиями, созданными на основе ЭПС молочнокислых бактерий, заживление ран происходит в более ранние сроки по сравнению с контрольными животными – без лечения и с применением коммерческого препарата 5%-ного декспантенола. Лучший регенерирующий эффект выявлен в отношении пленочного покрытия, созданного на основе ЭПС *S. thermophilus*. Обнаруженная способность пленочных покрытий, созданных на основе ЭПС данных молочнокислых бактерий, оказывать положительное влияние на процесс заживления ожогов животных может найти применение в медико-биологических исследованиях и ветеринарии.

Ключевые слова: экзополисахариды, молочнокислые бактерии, *Lactococcus lactis*, *Streptococcus thermophilus*, крысы, ожог.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-192-195



Введение

В последние годы полисахариды микроорганизмов в связи с их большой функциональной значимостью в организме животных и человека находят все большее применение в различных отраслях народного хозяйства [1–3]. В состав многих мазей, гелей, применяемых в косметологии, медицине, ветеринарии, входят ЭПС бактерий [4–6]. Значительное внимание уделяется экзополисахаридам, продуцируемым молочнокислыми бактериями. Имеются публикации о том, что ЭПС некоторых молочнокислых бактерий обладают иммуномодулирующими, антимикробными свойствами [7–11]. Встречаются данные и об их способности проявлять ранозаживляющие свойства, однако такие сведения не многочисленны [11].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния пленочных покрытий, созданных на основе ЭПС молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis* В-1662 и *Streptococcus thermophilus*, на процесс заживления ран при моделировании ожогов у крыс.

Материалы и методы

Объектом исследования явились пленочные покрытия, созданные на основе экзополисахаридов (ЭПС) *Lactococcus lactis* В-1662 и *Streptococcus thermophilus* по методике [12] в нашей модификации. ЭПС были выделены нами ранее [13, 14] из культур: *L. lactis* В-1662, полученной из Всероссийской коллекции микроорганизмов (г. Пущино), и *S. thermophilus*, полученной из ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт молочной промышленности» (г. Москва).

Исследование проводили на самках белых беспородных крыс массой 270–300 г, прошедших карантин в течение 14 суток. Экспериментальные исследования выполнены в соответствии с требованиями Федерального закона от 01.12.1999 г. «О защите животных от жестокого обращения» и положениями «Европейской конвенции по защите позвоночных животных,



используемых для экспериментов или в иных научных целях» (Страсбург, 18.03.1986 г.). Крысы находились в виварии при стандартных условиях содержания и кормления. За сутки до эксперимента крысы были продепильрованы путем выщипывания шерсти на обозначенной для ожога кожной поверхности. Для проведения эксперимента крысы были разделены на 4 группы по 6 крыс в каждой: 1-я группа – контрольные животные, у которых вызывали ожог, 2 группа – животные, у которых вызывали ожог и после ожога наносили коммерческий препарат 5%-ного декспантенола («Пантодерм», АО «АКРИХИН», Россия). Следующие две группы составили животные с ожоговой раной, на которую в последующем регулярно наносили пленочное покрытие на основе ЭПС *L. lactis* B-1662 (3-я группа) или на основе ЭПС *S. thermophilus* (4-я группа).

Ожог степени IIIa моделировали под эфирным наркозом на межлопаточном пространстве крысы дном пробирки (площадь – 2×2 см) с кипящей водой (2/3 объема пробирки) в течение 30 секунд [15]. Нанесение декспантенола и ЭПС в виде пленочных покрытий на место ожога осуществляли сразу же после воспроизведения ожога и далее ежедневно в течение 28 суток. О процессе заживления ожога судили по изменению площади поврежденной поверхности, восстановлению шерстного покрова, зарастанию ран [15] через 1, 3, 5, 7, 10, 14, 21 и 28 суток.

Статистическую обработку полученных данных осуществляли с помощью методов параметрического и непараметрического анализа с использованием пакетов прикладных программ «Statistica 8.0 for Windows» (StatSoft-Russia) и Microsoft Office Excel 2007.

Результаты и их обсуждение

В процессе исследований были изучены ранозаживляющие свойства пленочных покрытий, созданных на основе ЭПС *L. lactis* B-1662 и *S. thermophilus*. Для создания пленочного покрытия использовали водный раствор ЭПС (1%) *L. lactis* B-1662, *S. thermophilus*, карбоксиметилцеллюлозу (1,5%) (КМЦ) («Fluka», Швейцария) и пластификатор глицерин (10%). В результате получали однородный, прозрачный, студнеобразный раствор (гель), который, застывая, образовывал пленку.

Было показано, что динамика заживления ожоговых ран контрольных (1 и 2) и опытных групп (3 и 4) животных отличалась.

В контрольной группе (1) животных на 1-е сутки на месте ожога наблюдали сухую темно-красного цвета корку с ровными краями. На протяжении всего эксперимента цвет и форма корки (струпа) не изменялись, уменьшалась только их площадь, начиная с 10-х суток (таблица), отделения струпа от поверхности кожи не происходило. Полное заживление ожоговой раны и восстановление шерстного покрова наблюдали только на 28-е сутки.

Влияние пленочных покрытий на ожоги у крыс

Время, сутки	Группа			
	1	2	2	4
	Контроль		Опыт	
	Ожог	Ожог + декспантенол	Ожог + пленочное покрытие с ЭПС	
			<i>L. lactis</i> B-1662	<i>S. thermophilus</i>
Площадь раны, см ²				
1	2,80±0,10	2,40±0,20	2,20±0,16 *	1,60±0,08 *
3	3,00±0,30	3,00±0,20	1,50±0,17 *•	1,40±0,12 *
5	2,40±0,20	2,60±0,30	1,50±0,20 *•	1,20±0,12 *•
7	2,10±0,22 •	2,50±0,21	1,50±0,10 *•	1,00±0,08 *•
10	0,50±0,12 •	2,00±0,14 *	1,40±0,05 *•	0,90±0,05 *•
14	0,40±0,12 •	0,20±0,08 •	0,70±0,12•	0,50±0,12 *•
21	0,10±0,05 •	0,08±0,17 •	0,01±0,00•	–
23	0,10±0,05 •	0,10±0,05 •	–	–
25	0,10±0,05 •	–	–	–
28	–	–	–	–

Примечание. $P \leq 0,05$ относительно: * – показателя в группе «ожог» в тот же срок; • – показателя в первые сутки; прочерк – отсутствие раны.



У крыс 2-й группы в 1-е сутки происходило образование такой же корки, как у животных в группе 1. Как видно из таблицы, у крыс, чьи ожоги обрабатывали декспантенолом, площадь струпа начинала уменьшаться с 14-х суток и его отшелушивания до конца эксперимента не происходило. Полное заживление раны наблюдали к 25-м суткам, а шерстный покров полностью восстанавливался лишь к 28-м суткам.

У крыс, которым в ходе эксперимента на рану наносили гель, созданный на основе ЭПС лактококка, который по мере застывания образовывал пленочное покрытие (группа 3), на 1-е сутки эксперимента наблюдали образование сухой корки на поверхности раны желто-бурого цвета. На 5-е сутки корка начинала шелушиться и отслаиваться от кожи. К 7-м суткам корка светлела и еще больше отслаивалась. На 14-е сутки корка частично отделялась от поверхности кожи. К 21-м суткам происходило практически полное заживление раны, о чем судили по площади ожога ($0,01 \pm 0,00$), которая была в 10 раз меньше, чем к этому времени в 1-й группе животных (см. таблицу). По истечении 21 суток наблюдали бурого цвета царапины и частичное восстановление шерстного покрова. Полное заживление было отмечено на 23-и сутки, а полное восстановление шерстного покрова происходило на 25-е сутки.

При применении для обработки ожога пленочного покрытия, созданного на основе ЭПС стрептококка (группа 4), были получены следующие результаты. У этих животных, так же как и у животных 3-й группы, через сутки на поверхности раны наблюдали образование сухой корки желто-бурого цвета. Однако было замечено, что заживление ран у данной группы животных, в отличие от крыс 3-й группы, начиналось уже с первых суток, корка была меньшего размера (см. таблицу). На 5-е сутки корка еще больше светлела и начинала отделяться от поверхности кожи. На 14-е сутки у крыс данной группы, как и в группе 3, струп частично отделялся. На 21-е сутки на месте раны отмечали лишь небольшое покраснение кожи и практически полное восстановление шерстного покрова.

Нагноения ран ни в одной группе животных не наблюдали.

Таким образом, пленочные покрытия, созданные на основе ЭПС *L. lactis* В-1662 и *S. thermophilus*, способствуют в разной мере заживлению ожогов степени IIIа у крыс и восстановлению кожно-шерстного покрова в более ранние сроки по сравнению с животными без лечения и с применением декспантенола. Наибольший

регенерирующий эффект выявлен в отношении пленочного покрытия, созданного на основе ЭПС стрептококка.

Список литературы

1. Garcia-Ochoa F., Santos V. E., Casas J. A., Gomez E. Xanthan gum : production, recovery and properties // Biotechnology Advance. 2000. Vol. 18. P. 549–579.
2. Еремеева С. В. Нефтеокисляющие микроорганизмы природных и техногенных экосистем аридной зоны : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Астрахань, 2000. 24 с.
3. Базарнова Ю. Г., Шкотова Т. Е., Зюканов В. М. Применение натуральных гидроколлоидов для стабилизации пищевых продуктов // Пищевые ингредиенты : сырье и добавки. 2005. № 2. С. 84–87.
4. Ботвинко И. В. Экзополисахариды бактерий // Успехи микробиологии. 1985. Т. 20. С. 79–122.
5. Roca C., Alves V. D., Freitas F., Reis M. A. M. Exopolysaccharides enriched in rare sugars: bacterial sources, production, and applications // Frontiers in Microbiology. 2015. Vol. 6. P. 288–291.
6. Vasiliu S. Microbial Exopolysaccharides for Biomedical Applications // Frontiers in Biomaterials: Unfolding the Biopolymer Landscape / eds. V. Pillay, Y. E. Choonara, P. Kumar. Sharjah : Bentham Sci. Publ. UAE, 2016. Vol. 2. P. 180–238.
7. Makino S. Immunomodulatory effects of polysaccharides produced by *Lactobacillus delbrueckii* ssp. *bulgaricus* OLL1073R-1 // J. of Dairy Science. 2006. Vol. 89. P. 2873–2881.
8. Ермольева З. В., Вайсберг Г. Е. Стимуляция неспецифической резистентности организма и бактериальные полисахариды. М. : Медицина, 1976. 184 с.
9. Митылова Н. В. Разработка технологии концентрированной закваски на основе симбиоза пробиотических бактерий : дис. ... канд. техн. наук. Улан-Уде, 2007. 166 с.
10. Oh M. H., Lee S. G., Paik S. Antiviral activity of *Lactobacillus* spp. and polysaccharide // J. of Bacteriology and Virology. 2010. № 140. P. 145–150.
11. Правдивцева М. И., Карпунина Л. В., Бухарова Е. Н. Влияние лаксаранов на процесс заживления ран у животных // Аграрная наука в XXI веке : проблемы и перспективы : сб. науч. ст. VI Всерос. науч.-практ. конф. Саратов : ООО «ЦеСАин», 2012. С. 82–84.
12. Пассаглия Э., Маршессо Р. Приготовление и исследование пленок // Методы исследования углеводов. М. : Мир, 1975. С. 413–428.
13. Урядова Г. Т., Тяпкин А. Ю., Фокина Н. А., Карпунина Л. В. Выделение экзополисахаридов *Streptococcus thermophilus* // Актуальные проблемы ветеринарной медицины, пищевых и биотехнологий : материалы Всерос. науч.-практ. конф. Саратов : ИЦ «Наука», 2015. С. 109–113.



14. Фокина Н. А., Урядова Г. Т., Карпунина Л. В. Выделение экзополисахарида из *Lactococcus lactis* при различных условиях культивирования // Аграр. науч. журн. 2016. № 12. С. 40–42.
15. Пономарь Н. С. Влияние препарата ионизированного серебра на репаративную регенерацию кожи и подлежащих тканей при моделировании термических и химических ожогов у крыс // Биомедицина. 2012. № 1. С. 143–148.

Study of influence of Film Coatings on the Basis of Exopolysaccharides of Lactic Acid Bacteria on the Healing of Burns in Rats

G. T. Uryadova, N. A. Fokina, A. Yu. Tyapkin, L. N. Shorina, L. V. Karpunina

Galina T. Uryadova, ORCID 0000-0002-3684-9028, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, eni_galina@mail.ru

Nadezhda A. Fokina, ORCID 0000-0002-0911-0287, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, fockina.nadejda@yandex.ru

Alexander Yu. Tyapkin, ORCID 0000-0002-0801-9287, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, 79085416670@yandex.ru

Lidiya N. Shorina, ORCID 0000-0001-6061-7713, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., 410012, Saratov, Russia, shorinaln@rambler.ru

Lydia V. Karpunina, ORCID 0000-0002-9985-9944, Saratov State Agrarian University, 220, B. Sadovaya Str., 410005, Saratov, Russia, karpuninal@mail.ru

Was studied the influence of film coatings, created on the basis of exopolysaccharides (EPS) of lactic acid bacteria *Lactococcus lactis* B-1662 and *Streptococcus thermophilus*, on the healing of burn wounds in female rats. It has been established that film coatings contribute, albeit to varying degrees, to the healing of burns of grade IIIa in rats. The application of film coatings to the burn site was carried out immediately after the burn was reproduced and then daily for 28 days. The process of healing was judged by changing the area of the damaged surface, restoring the coat and overgrowing the wounds. It was shown that in animals with film coatings created on the basis of EPS of lactic acid bacteria, wound healing takes place at an earlier time than in control animals without treatment and using a commercial preparation of 5% dexpanthenol. The best regenerating effect was revealed with respect to the film coating created on the basis of EPS *S. thermophilus*. The detected ability of film coatings, created on the basis of EPS of these lactic acid bacteria, to have a positive effect on the healing process of animal burns can find application in biomedical research and veterinary medicine.

Key words: exopolysaccharides, lactic acid bacteria, *Lactococcus lactis*, *Streptococcus thermophilus*, rats, burn.

Образец для цитирования:

Урядова Г. Т., Фокина Н. А., Тяпкин А. Ю., Шорина Л. Н., Карпунина Л. В. Изучение влияния пленочных покрытий на основе экзополисахаридов молочнокислых бактерий на заживление ожогов у крыс // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 192–195. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-192-195.

Cite this article as:

Uryadova G. T., Fokina N. A., Tyapkin A. Yu., Shorina L. N., Karpunina L. V. Study of influence of Film Coatings on the Basis of Exopolysaccharides of Lactic Acid Bacteria on the Healing of Burns in Rats. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 192–195 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-192-195.



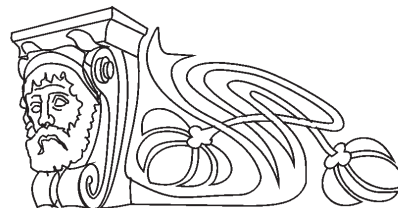
УДК 595.4

НОВЫЕ НАХОДКИ ПАУКОВ (ARACHNIDA: ARANEI) НА ТЕРРИТОРИИ ЛЕСОСТЕПНОГО ПОВОЛЖЬЯ

Е. А. Белослудцев

Белослудцев Евгений Александрович, заведующий отделом позвоночных животных Зоологического музея имени Д. Н. Флорова, Самарский государственный социально-педагогический университет, eresus63@yandex.ru

В статье представлены данные по шести видам пауков из 6 семейств, собранных в лесостепной зоне Самарского Поволжья. Работа составлена по материалам полевых сборов, проведенных на территории Самарской области в течение 3 лет начиная с 2004 г. Пять видов пауков – *Araniella proxima* (Kulczynski 1885), *Pirata tenuitarsis* (Simon 1876), *Sidydrassus shumakovi* (Spassky 1934), *Pistius undulatus* (Karsch 1879), *Sittipub pubescens* (Fabricius 1775) – обнаружены в Самарской области впервые. Виды *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens* описываются впервые для территории Среднего Поволжья. Наличие паука *Argyroneta aquatica* (Clerck 1757) на территории Самарской области подтверждается новыми полевыми материалами. Статья снабжена картой, на которой расположены места находок новых видов аранеид в Среднем Поволжье. В работе присутствуют фотографии педипалп *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens*, впервые зафиксированных на данной территории. Для всех видов пауков дана информация по их географическому распространению. В настоящее время благодаря полученным новым данным фауна пауков Среднего Поволжья представлена 673 видами из 31 семейства, а конкретно Самарской области – 485 видами из 29 семейств.



Ключевые слова: аранеиды, пауки, лесостепь, Самарская область, Среднее Поволжье, *Araniella proxima*, *Argyroneta aquatica*, *Pirata tenuitarsis*, *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens*.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-196-199

Видовое разнообразие пауков Среднего Поволжья непрерывно изучается более 30 лет, и в настоящее время список установленных видов насчитывает порядка 670 видов [1–9]. В работе приведены новые данные о встречах шести видов пауков (6 семейств) в лесостепном Поволжье, а именно в Самарской области (рис. 1). Среди обнаруженных пауков пять видов впервые приводятся для этой области (*Araniella proxima* (Kulczynski 1885), *Sittipub pubescens* (Fabricius 1775), *Pistius undulatus* (Karsch 1879), *Sidydrassus shumakovi* (Spassky 1934), *Pirata tenuitarsis* (Simon 1876)). Три вида (*Sittipub pubescens*, *Pistius undulatus*, *Sidydrassus shumakovi*) впервые обнаружены на территории Среднего Поволжья. В отношении паука *Argyroneta aquatica* (Clerck 1757) впервые зафиксированы дата и место сбора.

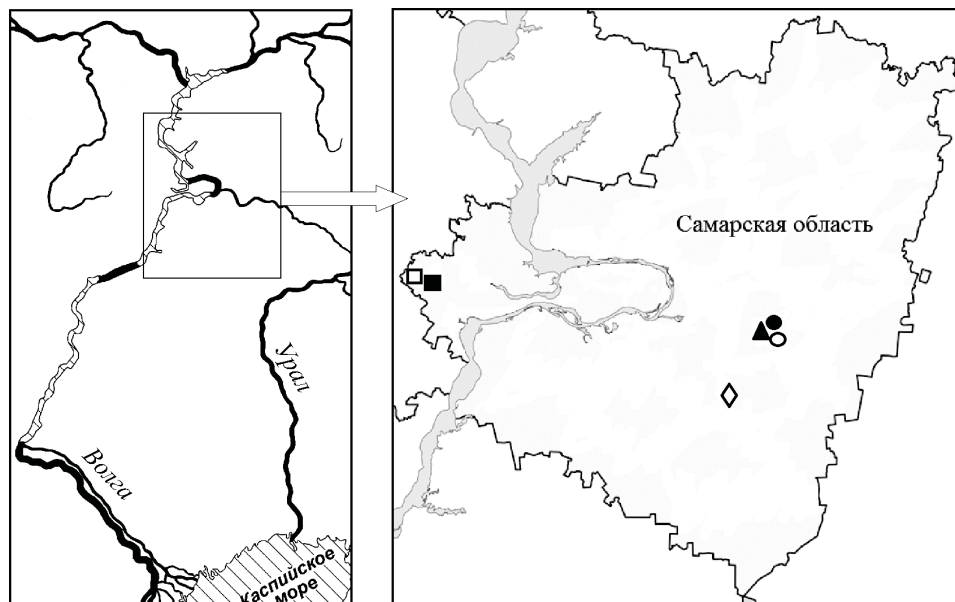


Рис. 1. Места находок пауков в Среднем Поволжье: ● – *Araniella proxima* (Kulczynski 1885), ○ – *Argyroneta aquatica* (Clerck 1757), ▲ – *Pistius undulatus* (Karsch 1879) – Кинельский р-н; ◇ – *Sidydrassus shumakovi* (Spassky 1934) – Нефтегорский р-н; □ – *Pirata tenuitarsis* (Simon 1876), ■ – *Sittipub pubescens* (Fabricius 1775) – Сызранский р-н



Материалы и методы

Материалом для работы послужили сборы пауков в Самарской области в разные годы (2004–2007 гг.) по общепринятым методикам. Номенклатура приводится по WSC [10], семейства, роды и виды распределены в алфавитном порядке. Собранный материал хранится в коллекции автора.

В тексте списка пауков нами приняты следующие сокращения: Среднее Поволжье – СП; Самарская область – СО. Фамилии и инициалы сборщиков приводятся в сокращённом виде: Е. Б. – Е. А. Белослудцев; Д. В. – Д. В. Варенов; А. Л. – А. В. Люлина; О. Ч. – О. Л. Чертков.

Список видов пауков

Семейство Araneidae

Araniella proxima (Kulczynski 1885)

Материал. 1 ♀, Кинельский р-н, Красно-Самарское лесничество, 24.06.2004, А. Л.

Замечания. Новый для СО. В СП вид известен из Чердаклинского р-на Ульяновской области [1].

Семейство Cybaeidae

Argyroneta aquatica (Clerck 1757)

Материал. 1 ♀ с коконом (43 juv.), Кинельский р-н, Красно-Самарское лесничество, озеро, 09.07.2004, А. Л.

Замечания. Данные наших предшественников по этому виду для СО были лишены точных сведений о месте сборов [1, 11]. Вид занесён в Красную книгу Самарской области [11]. С СП вид обнаружен в Республиках Марий Эл, Чувашии, Татарстана [1].

Семейство Gnaphosidae

Sidydrassus shumakovi (Spassky 1934)

Материал. 1 ♂ (рис. 2), Нефтегорский р-н, с. Дмитриевка, частный деревянный дом, 14.10.2007, О. Ч.

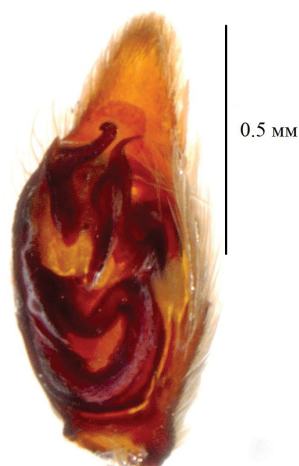


Рис. 2. Пальпа самца *Sidydrassus shumakovi* (Spassky 1934), вид снизу

Замечания. Новый для СО и СП вид. В России известен из Республики Калмыкии, Астраханской, Волгоградской, Ростовской, Оренбургской областей [12, 13]. Также обитает в Казахстане [12], Азербайджане и Иране [14]. Наша находка представлена самой северной точкой обитания вида.

Семейство Lycosidae

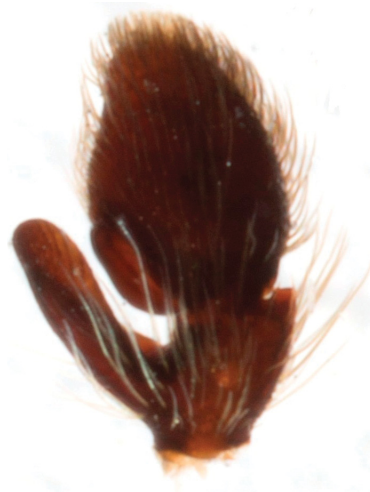
Pirata tenuitarsis (Simon 1876)

Материал. 1 ♀, Сызранский р-н, село Старая Рачейка, Узилово болото, 05–06.07.2005, Д. В.

Замечания. Новый для СО. В СП известен из национального парка «Чаваш вармане» Чувашской Республики [1].

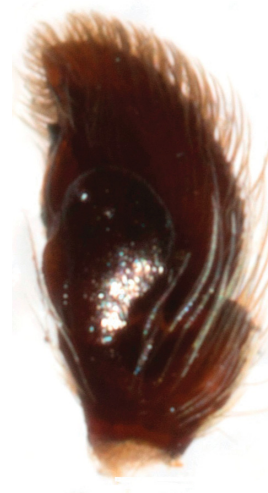
Sittipub pubescens (Fabricius 1775)

Материал. 2 ♂ (рис. 3), Сызранский р-н, село Старая Рачейка, 20–26.07.2005, Е. Б.; 1 ♂, там же, 05–14.07.2006, Е. Б.



0.5 мм

а



0.5 мм

б

Рис. 3. Пальпа самца *Sittipub pubescens* (Fabricius 1775): а – вид сверху, б – вид сбоку



Замечания. Ранее эти особи указаны в 2009 г. (как *Sitticus pubescens* (Fabricius 1775)) без пометки даты и места сбора [15]. Новый для СО и СП. В России паук обнаружен на Кольском п-ве [16] и в Пермской области [17]. Ранее указывавшийся для Республики Башкирия и Оренбургской области вид был исключен для этих территорий [18, 19]. Паук известен из США [20], Европы [21], Украины [22], Грузии [23], Турции [24] и Афганистана [21].

Семейство Thomisidae

Pistius undulatus (Karsch 1879)

Материал. 1 ♂ (рис. 4), Кинельский р-н, Красно-Самарское лесничество, 26.06.2004, А. Л.

Замечания. Новый для СО и СП. В России обнаружен в Челябинской, Курганской, Новосибирской, Сахалинской (о. Кунашир), областях [25, 26], в Республиках Тува и Бурятия [27, 28], в Красноярском и Хабаровском краях [25]. Вид известен для Италии [29], Казахстана, Кореи, Китая, Монголии и Японии [30].

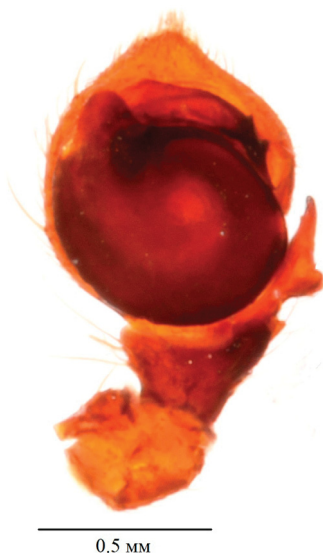


Рис. 4. Пальпа самца *Pistius undulatus* (Karsch 1879), вид снизу

Результаты и их обсуждение

Таким образом, по нашим и литературным [1–9] данным, фауна пауков Среднего Поволжья в настоящее время насчитывает 673 вида из 31 семейства, а фауна пауков Самарской области – 485 видов из 29 семейств [1,7].

Благодарности

Автор благодарен главному зоотехнику ГБУ «Самарский зоологический парк» А. Е. Кузовенко, производившему фотографирование объектов; старшему научному сотруднику ИЭРиЖ УрО РАН, кандидату биологических наук В. В. Гасилу за обсуждение полученных данных.

Список литературы

1. Краснобаев Ю. П. Каталог пауков (Aranei) Среднего Поволжья. Самара : Жигулев. гос. природ. заповедник, 2004. 213 с.
2. Алексеенко Ю. Г. Наземная аранеофауна кальцефитных биотопов окрестностей с. Арское // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественно-научные исследования в Симбирском–Ульяновском крае». Ульяновск : Изд-во «Корпорация технологий продвижения» ; УлГПУ им. И. Н. Ульянова, 2010. Вып. 11. С. 95–98.
3. Алексеенко Ю. Г., Кузьмин Е. А. Заметки по аранеофауне Ульяновской области (Arachnida: Aranei). Новые фаунистические находки // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественно-научные исследования в Симбирском–Ульяновском крае». Ульяновск : Изд-во «Корпорация технологий продвижения» ; УлГПУ им. И. Н. Ульянова, 2010. Вып. 11. С. 98–103.
4. Кузьмин Е. А., Алексеенко Ю. Г. Добавления к списку видов пауков (Arachnida: Aranei) Ульяновской области / под ред. Ю. К. Володина и др. // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XIII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественно-научные исследования в Симбирско-Ульяновском крае». Ульяновск : Изд-во «Корпорация технологий продвижения», 2011. Вып. 12. С. 169–178.
5. Алексеенко Ю. Г. К фауне пауков (Arachnida : Aranei). Новые и интересные находки из Ульяновской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 3. С. 77–80.
6. Кузьмин Е. А. Аранеофауна (Arachnida : Aranei) Ульяновской области : прошлое, настоящее, будущее // Природа Симбирского Поволжья. Вып. 16. : сб. науч. тр. XVII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае». Ульяновск : УлГПУ им. И. Н. Ульянова, 2015. С. 123–130.
7. Дедюхин С. В., Созонтов А. Н., Есюнин С. Л. Интересные находки пауков (Aranei) и растительноядных жуков (Coleoptera : Chrysomeloidea, Curculionoidea) в лесостепи востока Русской равнины // Вестн. Удмур. ун-та. 2015. Т. 25, вып. 1. С. 66–77.
8. Кузьмин Е. А., Есюнин С. Л. Фауна пауков семейства Dictynidae (Aranei) Ульяновской области (Россия) // Кавказ. энтомол. бюл. 2016. Вып. 12, № 1. С. 29–34.
9. Кузьмин Е. А., Хайретдинова Э. И., Абросимова Е. Г. Аранеофауна пойменных биотопов озёр Ульяновской области. Сообщение 1 // Природа Симбирского Поволжья. Вып. 17. : сб. науч. тр. XVIII межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском-Ульяновском крае». Ульяновск : Изд-во «Корпорация технологий продвижения», 2016. С. 119–127.
10. World Spider Catalog, 2017. World Spider Catalog. Natural History Museum Bern. URL: <http://wsc.nmbe.ch>, version 18.0. (дата обращения: 4.03.2017).
11. Краснобаев Ю. П. Паук-серебрянка *Argyroneta aquatica* (Clerck, 1757) // Красная книга Самарской области : в 2 т. Т. 2. Редкие виды животных / под ред. чл.-корр. РАН Г. С. Розенберга и проф. С. В. Саксонова. Тольятти : ИЭВБ РАН ; Кассандра, 2009. С. 33.



12. *Esyunin S. L., Tuneva T. K.* A review of the family Gnaphosidae in the fauna of the Urals (Aranei), 1. Genera Drasodes Westring, 1851 and Sidydrassus gen.n. // *Arthropoda Selecta*. 2002. Vol. 10, № 1. P. 169–180.
13. *Кузьмин Е. А.* Наземные пауки (Aranei) солонцеватых биотопов Богдинско-Баскунчакского заповедника // Биоразнообразие аридных экосистем : сб. науч. ст. / ФГБУ «Государственный заповедник Богдинско-Баскунчакский». М. : Планета, 2014. С.63–62.
14. *Huseynov E. F., Nuruyeva T. V.* *Sidydrassus* (Esyunin et Tuneva, 2002), a new genus of ground spiders (Araneae : Gnaphosidae) for the fauna of the Caucasus // *Zoology and Ecology*. 2017. Vol. 27, № 1. P. 44–46.
15. *Белослудцев Е. А.* Новые данные о фауне пауков Сызранского района Самарской области // *Экология, эволюция и систематика животных : материалы Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. Рязань : НП «Голос губернии», 2009. С. 42–43.*
16. *Tanasevitch A. V., Rybalov L. B.* On spiders from the tundra zone of the Kola Peninsula, Russia (Arachnida: Aranei) // *Arthropoda Selecta*. 2010. Vol. 19, № 1. P. 41–56.
17. *Esyunin S. L., Efimik V. E.* Catalogue of the spiders (Arachnida, Aranei) of the Urals. Moscow : KMK Sci. Press Ltd., 1996. 229 p.
18. *Есюнин С. Л.* Аннотированный список пауков Республики Башкортостан // *Материалы по флоре и фауне Республики Башкортостан : сб. ст. Вып. IX (декабрь) / отв. ред. В. А. Валуев. Уфа : РИЦ БашГУ, 2015. С. 3–91.*
19. *Козьминых В. О.* Материалы к фауне пауков (Arachnida, Aranei) Оренбургской области // *Инновации в науке : сб. ст. по материалам LV междунар. науч.-практ. конф. Ч. I. Новосибирск : СибАК, 2016. № 3 (52). С. 11–27.*
20. *Kaston B. J.* Spiders of Connecticut. Bulletin of the Connecticut State Geological and Natural History Survey. 1948. Vol. 70. 874 p.
21. *Logunov D. V., Marusik Y. M.* Catalogue of the jumping spiders of northern Asia (Arachnida, Araneae, Salticidae). М. : KMK Sci. Press Ltd., 2000. 299 p.
22. *Polchaninova N. Y., Prokopenko E. V.* Catalogue of the spider (Arachnida, Araneae) of Left-Bank Ukraine. *Arthropoda Selecta*. Supplement. М. : KMK Sci. Press, 2013. № 2. 268 p.
23. Caucasian Spiders. A faunistic database on the spiders of the Caucasus. Version 1.4.3. URL: <http://caucasus-spiders.info/> (дата обращения: 19.10.2015).
24. The Checklist of the Spiders of Turkey (Araneae; Arachnida). URL: <http://www.kazimcapaci.com/spidersofturkey.htm> (дата обращения: 4.03.2017).
25. *Логунов Д. В.* Новые данные о пауках семейств Атурidae, Pisauridae и Thomisidae фауны СССР // *Членистоногие и гельминты. Новосибирск : Биол. ин-т СО АН СССР, 1990. С. 33–43.*
26. *Esyunin S. L., Efimik V. E.* Remarks on the Ural spider fauna, 4. New records of spider species (excluding Linyphiidae) from the Urals (Arachnida, Aranei) // *Arthropoda Selecta*. 1995. Vol. 4, № 1. P. 71–91.
27. *Danilov S. N.* Crab spiders (Aranei Thomisidae, Philodromidae) of Transbaikalia. 1 // *Arthropoda Selecta*. 1993. Vol. 2, № 1. P. 61–67.
28. *Марусик Ю. М., Логунов Д. В., Копонен С.* Пауки Тувы, Южная Сибирь. Магадан : ИБПС ДВО РАН, 2000. 252 с.
29. *Wunderlich J.* Extant and fossil spiders (Araneae) // *Beiträge zur Araneologie*. 2011. № 6. 640 p.
30. *Kim S. T., Lee S. Y.* Arthropoda : Arachnida : Araneae : Thomisidae. Thomisid spiders // *Invertebrate Fauna of Korea*. 2012. Vol. 21, № 9. 88 p.

The New Finds of Spiders (Arachnida: Aranei) in the Volga Region Forest-steppe Zone

E. A. Belosludtsev

Eugeny A. Belosludtsev, ORCID 0000-0002-2824-1864, Samara State University of Social Sciences and Education, 24, Antonova-Ovseyenko Str., Samara, 443090, Russia, eresus63@yandex.ru

We present the data on six spider species of 6 families has collected in the forest-steppe zone of Samara-Volga region. This paper was compiled from field gathering conducted in the Samara region during 3 years, and starting from 2004. We determined such new five spider species for Samara region as the *Araniella proxima* (Kulczynski 1885), *Pirata tenuitarsis* (Simon 1876), *Sidydrassus shumakovi* (Spassky 1934), *Pistius undulatus* (Karsch 1879) and *Sittipub pubescens* (Fabricius 1775) and also three new spider species for Middle Volga region: *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens*. We find the field evidence for the habitat of spider *Argyroneta aquatica* (Clerck 1757) in the Samara region. The article has a map that shows the locations of the finds a new aranei species for the middle Volga region. There are photos of the pedipalps of *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens* recorded in this area for the first time. Information about geographical distribution all types of spiders is given. At present, thanks to the new data obtained, the spider's fauna of the Middle Volga region is represented by 673 species from 31 families. Specifically for the Samara region, the spider's fauna includes 485 species from 29 families.

Key words: aranei, spiders, forest-steppe, Samara, Middle Volga region, *Araniella proxima*, *Argyroneta aquatica*, *Pirata tenuitarsis*, *Sidydrassus shumakovi*, *Pistius undulatus*, *Sittipub pubescens*.

Acknowledgements: The author is grateful to Alexandr E. Kuzovenko (Samara Zoological Park) for photographing objects; Vyacheslav V. Gasilin (Institute of Ecology of Plants and Animals of the Ural Branch of RAS) for a discussion of the data obtained.

Образец для цитирования:

Белослудцев Е. А. Новые находки пауков (Arachnida: Aranei) на территории лесостепного Поволжья // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 196–199. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-196-199.

Cite this article as:

Belosludtsev E. A. The New Finds of Spiders (Arachnida: Aranei) in the Volga Region Forest-steppe Zone. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 196–199 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-196-199.



УДК 582.572.225:581.4

СЕЛЕКЦИЯ ХРИЗАНТЕМЫ КОРЕЙСКОЙ В ЮЖНО-УРАЛЬСКОМ БОТАНИЧЕСКОМ САДУ

Л. А. Тухватуллина

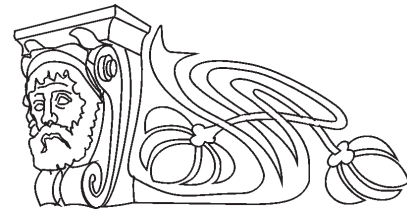
Тухватуллина Ленвера Ахнафовна, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории дикорастущей флоры и интродукции травянистых растений, Южно-Уральский ботанический сад-институт Уфимского федерального исследовательского центра РАН, lenvera1@yandex.ru

В статье изложены результаты селекционной работы по созданию новых сортов хризантемы корейской в Уфимском ботаническом саду, также приведены описания 10 местных новых сортов. Приведены их биометрические параметры, декоративные показатели и сроки цветения. Род хризантема (*Chrysanthemum*) относится к семейству астровых (*Asteraceae*). Хризантема корейская (*Ch. coreanum*) – гибридного происхождения, многолетнее растение с утолщенным, более или менее разветвленным корневищем. Цель нашей селекционной работы заключается в создании местных высоко декоративных сортов для своей климатической зоны с хорошим вегетативным размножением, зимостойкостью, устойчивых к болезням и вредителям и сроками цветения, укладывающимися в вегетационный период Башкортостана. Селекционная работа проводилась методом свободного переопыления и последующим отбором из полученных гибридных семян наиболее перспективных форм. В итоге селекционной работы нами отобраны 72 кандидата в сорта успешно прошли государственное сортоиспытание. Выведенные нами сорта хризантемы корейской относятся к двум группам и пяти классам: I группа простых хризантем – класс 1 немахровые (19), класс 2 полумахровые (47); II группа махровых хризантем – класс 4 отогнутые или свисающие (1), класс 5 плоские (4), класс 6 полшаровидные (1). По срокам цветения – раннецветущие (зацветающие в июле – августе) составляют 39 сортов, среднецветущие (в конце августа – сентябре) – 28 сортов, позднецветущие (в сентябре – октябре) – 5 сортов, высокорослых (от 70 до 100 см) – 12 сортов, среднерослых (от 40 до 65 см) – 54 сортов, низкорослых (от 25 до 35) – 6 сортов.

Ключевые слова: *Chrysanthemum coreanum*, селекция, сорт, сеянец, цветочная почка, куст.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-200-203

Род хризантема (*Chrysanthemum*) относится к семейству астровых (*Asteraceae*). Хризантема корейская (*Ch. coreanum*) – гибридного происхождения, многолетнее растение с утолщенным, более или менее разветвленным корневищем, дающим столонообразные подземные побеги и многочисленные мочковатые корни, расположенные на глубине до 30 см. Стебли прямостоящие, высотой от 20–25 до 70 – 100 см, иногда сильно разветвленные, с тонкими ветвями, сильно облиственные.



Культура хризантем – одна из древнейших в человеческой цивилизации; предполагают, что она существует около трех тысяч лет. Причем выращивали хризантемы не только как декоративную, но и как ценную пищевую и лечебную культуру. В истории садовых хризантем различают два периода: древний, когда это растение было известно только в странах Востока, главным образом в Китае и Японии, и новый – период интродукции хризантем в страны Европы, а затем и Америки. Началом распространения хризантем в Европу считают 1789 год. В начале XX в. (после революции) работу по интродукции декоративных растений, в том числе и хризантем, возглавил Всесоюзный институт растениеводства под руководством академика Н. И. Вавилова. С 1940 г. в Главном ботаническом саду АН СССР под руководством Н. С. Красновой была начата селекционная работа по выведению отечественных сортов хризантем, пригодных для выращивания в открытом грунте средней полосы. В дальнейшем интродукция хризантем в нашей стране получила широкое развитие, проводится большая работа по их многостороннему изучению и испытанию [1].

Работу проводили в Ботаническом саду (г. Уфа, северная лесостепь, среднемноголетние метеорологические данные следующие: сумма осадков 459 мм, температура воздуха +2,6°C, вегетационный период 140 дней, почвы серые лесные). Экспериментальный участок находится в центральной части территории Ботанического сада. Среднемесячная температура воздуха зимних месяцев колеблется в пределах от –12°C до –16,6°C, абсолютный минимум –42°C. Зимой иногда наблюдаются оттепели. Лето жаркое и сухое, среднемесячная температура воздуха колеблется от +17,1°C до +19,4°C, абсолютный максимум достигал +37°C. Безморозный период продолжается в среднем 144 дня [2, 3].

Цель нашей селекционной работы заключается в создании местных высоко декоративных сортов для своей климатической зоны с хорошим вегетативным размножением, зимостойкостью, устойчивых к болезням и вредителям и сроками цветения, укладывающимися в вегетационный период Башкортостана.



Работа по созданию коллекции хризантемы корейской в Ботаническом саду проводилась с 2000 года. В результате интродукционной работы была составлена коллекция из 60 сортов и в дальнейшем послужила исходным материалом для селекционной работы [4].

Селекционная работа в Ботаническом саду началась в 2005 году. Она проводилась методом свободного переопыления и последующим отбором из полученных гибридных семян наиболее перспективных форм. Перспективные семена оценивали по методике госсортоиспытания и пакету документов Государственной комиссии Российской Федерации по испытанию и охране селекционных достижений [5].

В итоге 13-летней селекционной работы нами отобраны 72 гибридных семян хризантемы корейской, отвечающих местным климатическим условиям, дающие ежегодно обильное цветение и обладающие декоративными качествами. В настоящее время все 72 кандидата в сорта успешно прошли государственное сортоиспытание.

Выведенные нами сорта хризантемы корейской относятся к двум группам и пяти классам (по классификации Дрезденского института садоводства): I группа простых хризантем – класс 1 немахровые (19), класс 2 полумахровые (47); II группа махровых хризантем – класс 4 отогнутые или свисающие (1), класс 5 плоские (4), класс 6 полушаровидные (1). По срокам цветения – раннецветущие (зацветающие в июле – августе) составляют 39 сортов; среднецветущие (в конце августа – сентябре) – 28 сортов; поздноцветущие (в сентябре – октябре) – 5 сортов; высокорослых (от 70 до 100 см) – 12 сортов; среднерослых (от 40 до 65 см) – 54 сортов; низкорослых (от 25 до 35) – 6 сортов [7 – 10].

Ниже приводится описание 10 новых местных сортов (прошедших сортоиспытание в 2015–2017 гг.).

Фарида Кудашева. Куст прямостоящий, компактный, высотой 50 см (45–55), облиственность сильная. Цветоносы прочные, темно-зеленой окраской. Листья темно-оливково-зеленые, средней величины, малорассеченные, с закругленными лопастями, форма основания тупая, верхушка остроконечная. Соцветия немахровые, светло-пурпурной (светло-розовой) окраски, диаметром 5,8 см, аромат специфичный. Диск насыщенно желтовато-зеленый, диаметром 1,5 см. Цветение раннее, обильное, начинается в первой половине июля и продолжается до второй половины сентября. На одном цветоносе образуется 9–12 соцветий, на растении – от

115 до 250. Период цветения (от начала цветения до снижения декоративности) составляет 67 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 62 дня.

Ариадна. Куст прямостоящий, высотой 55 см (50–60), облиственность средняя. Цветоносы прочные, темно-желтовато-зеленой окраски. Листья темно-оливково-зеленые, гладкие, сильнорассеченные, лопасти с заостренными краями, форма основания округлая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, темно-пурпурно-красные (малиновые), диаметром 6,0 см, аромат сильный. Диск насыщенно зеленовато-желтый, диаметром 1,1–1,2 см. Цветение обильное, начинается в начале августа и продолжается до второй половины октября. Число соцветий в среднем на цветоносе 19, на растении – от 75 до 205. Период цветения (до снижения декоративности) составляет 80 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 92 дня.

Розовая Фея. Куст полураскидистый, высотой 47 см (45–50), умеренно облиственный. Цветоносы крепкие, желтовато-зеленой окраски. Листья оливково-зеленые, средней величины, сильнорассеченные, лопасти на концах заострены, форма основания округлая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, пурпурно-розовые (розово-сиреневатые), диаметром 5,5 см, аромат сильный. Диск блестящий желтовато-зеленый, диаметром 1,2–1,3 см. Цветение раннее, обильное, дружное, начинается в первой половине июля и продолжается до первой половины октября. На одном цветоносе образуется в среднем 23 соцветия, на растении – от 140 до 240. Период цветения (до снижения декоративности) составляет 87 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 77 дней.

Персиянка. Куст полураскидистый, высотой 50 см (45–60), густо облиственный. Цветоносы крепкие, темно-желтовато-зеленой окраски. Листья темно-зеленые, средней величины, пильчатость средняя, сильнорассеченные, лопасти с заостренными краями, форма основания асимметрическая, верхушка остроконечная. Соцветия немахровые, темно-оранжево-желтой (лососевой) окраски, диаметром 8,0 см, аромат сильный. Диск блестящий, желтовато-зеленый, диаметром 1,5–1,6 см. Цветение обильное, начинается в конце июля и продолжается до конца октября. На одном цветоносе образуется в среднем 15 соцветий, на растении – от 150 до 250. Период цветения от начала цветения до снижения декоративности составляет 93 дня. Период от начала вегетации до начала цветения – 87 дней.



Подарок Уфимцам. Куст прямостоящий, компактный, высотой 70 см (65–75), густо облиственный. Цветоносы крепкие, умеренно желтовато-зеленые. Листья оливково-зеленые, средней величины, степень рассечения слабая, лопасти с округлыми краями, форма основания асимметрическая, верхушка остроконечная. Соцветия махровые, пурпурно-красные (темно-вишневые), диаметром 11,0 см, аромат средний. Цветение среднее, начинается в конце июля и продолжается до второй половины октября. На одном цветоносе образуется в среднем 9 соцветий, на растении – от 45 до 95. Период цветения (до снижения декоративности) составляет 88 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 90 дней.

Урал-Тау. Куст прямостоящий, высотой 70 см (70–75), среднеоблиственный. Цветоносы крепкие, умеренно желтоватой окраски. Листья оливково-зеленые, средней величины, сильно рассеченные, лопасти с заостренными краями, форма основания острая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, темно пурпурно-красные, диаметром 9,5 см, аромат специфичный. Диск желтовато-зеленый, диаметром 1,3–1,5 см. Цветение раннее, обильное, начинается в середине июля и продолжается до середины октября. На одном цветоносе образуется в среднем 25 соцветий, на растении – от 110 до 190. Период цветения от начала цветения до снижения декоративности составляет 90 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 80 дней.

Нежная Муза. Куст сомкнутый, высотой 35 см (30–40), умеренно облиственный. Цветоносы тонкие, гибкие, зеленые с фиолетовым или коричневым оттенком. Листья средней величины, желтовато-зеленые, с четко выраженными заостренными лопастями, форма основания острая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, очень светлые пурпурные (светло-розовые), диаметром 4,5 см, аромат специфичный. Диск желтый, диаметром 1,0 см. Цветение раннее, дружное, начинается в начале июля и продолжается до конца сентября. На одном цветоносе образуется в среднем 22 соцветий, на растении – от 90 до 155. Период цветения от начала цветения до снижения декоративности составляет 77 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 67 дней.

Веселая Долина. Куст прямостоящий, рыхлый, высотой 57 см (55–60), умеренно облиственный. Цветоносы толстые, крепкие, зеленые. Листья средней величины, гладкие, зеленые, с закругленными краями лопастей, форма осно-

вания тупая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, светло зеленовато-желтые (с лиловым оттенком), диаметром 4,5 см, аромат специфичный. Диск ярко-желтый, диаметром 1,1 см. Зацветает в конце июля–начале августа, фаза цветения длится до второй половины октября. Цветение обильное. Число цветков на одном побеге в среднем 30, на кусте – от 95 до 190. Период цветения от начала цветения до потери декоративности составляет 90 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 98 дней.

Прощальная Краса. Куст сомкнутый, высотой 47 см (45–50), густо облиственный. Цветоносы крепкие, зеленые с фиолетовым или коричневым оттенком. Листья среднего размера, гладкие, зеленые, сильно рассеченные, лопасти с заостренными краями, форма основания тупая, верхушка остроконечная. Соцветия полумахровые, умеренно пурпурно-красные (красно-кремовые), диаметром до 6,0 см, аромат специфичный. Диск зеленовато-желтый, диаметром 1,2–1,3 см. Цветение раннее, дружное, начинается со второй половины июля и продолжается до второй половины октября. На одном цветоносе образуется в среднем 20 соцветий, на растении – от 105 до 170. Период цветения от начала цветения до снижения декоративности составляет 85 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 92 дня.

Уральская Осень. Куст прямостоящий, высотой 67 см (65–70), умеренно облиственный. Цветоносы крепкие, зеленые с фиолетовым или коричневым оттенком. Листья среднего размера, гладкие, зеленые, рассеченные, лопасти с заостренными краями, формы основания тупая, верхушка остроконечная. Соцветия немахровые, рыхлые, темно-розовые (розово-красноватые), диаметром до 6,0 см, аромат слабый. Диск насыщенно-желтый, диаметром 1,2–1,3 см. Цветение раннее, обильное. Фаза цветения начинается со второй половины июля и продолжается до второй половины октября. Число соцветий на цветоносе в среднем 22, на растении – от 150 до 305. Период цветения от начала цветения до снижения декоративности составляет 90 дней. Период от начала вегетации до начала цветения – 92 дня.

Таким образом, из 10 гибридных сортов по длительности цветения лидирует сорт Подарок Уфимцам (95 дней), коротким периодом цветения выделяется сорт Фарида Кудашева (67 дней), у остальных сортов период цветения длится от 77 до 93 дней; по высоте цветоносов лидируют два сорта: Подарок Уфимцам и Урал-Тау (70 см), самым низкорослым является сорт Нежная Муза



(35 см), у остальных сортов высота составляет от 47 до 67 см; по диаметру соцветия отличаются сорта: Персиянка, Урал-Тау, Подарок Уфимцам (8–11 см), у остальных сортов диаметр корзинки составляет от 4,5 до 6,0 см.

Выведенные в Уфимском ботаническом саду сорта устойчивы к неблагоприятным погодным условиям, болезням и вредителям, рекомендуются для более широкого применения в качестве поздноцветущей культуры в практике озеленения и садоводства для Республики Башкортостан, Южного Урала и в целом для средней полосы России.

Список литературы

1. Краснова Н. С. Мелкоцветковые хризантемы в озеленении городов. М. : ГБС АН СССР, 1952. 36 с.
2. Агроклиматические ресурсы Башкирской АССР. Л. : Гидрометеоздат, 1976. 235 с.
3. Кадильникова Е.И. Климат района г. Уфы // Записки Башкирского филиала Геогр. о-ва СССР. Уфа : Башкир. кн. изд-во, 1960. С. 61–71.
4. Тухватуллина Л. А. Характеристика интродуцированных сортов хризантемы корейской в Башкортостане // Изв. Уфим. науч. центра РАН. 2015. № 2. С. 19–29.
5. Методика государственного сортоиспытания декоративных культур. М. : Изд-во Мин-ва сельского хозяйства РСФСР, 1960. С. 117–120.
6. Тухватуллина Л. А., Миронова Л. Н. Интродукция и селекция хризантемы корейской в Башкортостане : биология, размножение, агротехника, использование. Уфа : Гилем, Башк. энцикл., 2014. С. 108.

Selection of *Chrysanthemum coreanum* in the South-Ural Botanical Garden

L. A. Tukhvatullina

Lenvera A. Tukhvatullina, ORCID 0000-0002-6571-8094, South-Ural Botanical Garden-Institute of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, 195/3, Mendeleev Str., 450080, Ufa, Russia, lenvera1@yandex.ru

In article results of selection work on creation of new sorts of *Chrysanthemum coreanum* in Ufa botanical garden are explained, descriptions of 10 local new sorts are also provided. Their biometric parameters, decorative indexes and terms of blossoming are specified. The *Chrysanthemum* genus belong to Asteraceae family. *Ch. coreanum* – hybrid origin, a perennial plant with reinforced, more or less branched rhizome. The purpose of our selection work consists in creation of local highly decorative sorts for the climatic zone with a good vegetative reproduction, winter hardiness, steady against diseases and to wreckers and the blossoming terms which are keeping within the vegetative period of Bashkortostan. Selection work was carried out by method of the free repollination and the subsequent selection from the received hybrid seedlings of the most perspective forms. As a result of selection work with us the selected 72 candidates for sorts successfully passed the state strain testing. The sorts of *Ch. coreanum* removed by us fall into to two groups and five classes: I group of simple chrysanthemums – a class 1 single (19), a class 2 semi-terry (47); II group of terry chrysanthemums – a class 4 unbent or hanging down (1), a class 5 flat (4), a class 6 semi-spherical (1). On blossoming terms – early-flowering (blossoming in July – August) make 39 sorts, middle-flowering (at the end of August – September) – 28 sorts, late-flowering (in September – October) – 5 sorts, tall (from 70 to 100 cm) – 12 sorts, the medium-sized (from 40 to 65 cm) – 54 sorts, undersized (from 25 to 35) – 6 sorts. **Key words:** *Ch. coreanum*, selection, sort, seedling, peduncule, inflorescence, bush.

Образец для цитирования:

Тухватуллина Л. А. Селекция хризантемы корейской в Южно-Уральском ботаническом саду // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 200–203. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-200-203.

Cite this article as:

Tukhvatullina L. A. Selection of *Chrysanthemum coreanum* in the South-Ural Botanical Garden. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 200–203 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-200-203.



УДК 504.06:579.63

ИЗУЧЕНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ, ОКИСЛЯЮЩИХ ЖЕЛЕЗО, ДЛЯ ВОЗМОЖНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ



К. Т. Нгун, Д. А. Рагузина, Е. В. Плешакова, М. В. Решетников

Нгун Клемент Такон, ассистент, аспирант кафедры биохимии и биофизики биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, clementngun@yahoo.com

Рагузина Дарья Алексеевна, студент кафедры биохимии и биофизики биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, raguzina@gmail.com

Плешакова Екатерина Владимировна, доктор биологических наук, профессор кафедры биохимии и биофизики биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, plekat@yandex.ru

Решетников Михаил Владимирович, старший научный сотрудник отделения геологии НИИ ЕН СГУ, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, кандидат географических наук, rnv85@list.ru

Изучена способность ряда бактерий, выделенных из почвы г. Медногорска с повышенным уровнем магнитности, к окислению железа (II) в условиях периодического культивирования в жидкой среде. Оценка суммарного прироста биомассы по сырому весу и анализ абсолютного прироста биомассы бактерий через 7 и 14 сут. культивирования способствовали выявлению двух микробных штаммов с максимальными показателями роста. Вес сырой биомассы у данных штаммов (69.3 и 69.5) составил 15,3 и 14,7 г/л через 14 сут. культивирования. Результаты определения прироста активной части биомассы с помощью фотометрического метода свидетельствовали об увеличении оптической плотности культуральной жидкости штаммов 69.3 и 69.5 в 8,7 и 6,9 раз по сравнению с исходной посевной дозой. Полученные результаты исследования железоокисляющей активности бактерий показали, что два выявленных штамма активно окисляли железо и позволяли за 14 сут. на 30–40% снизить его высокое содержание в среде. Результаты проведенных экспериментов указывают на перспективность использования данных бактерий в биотехнологии очистки воды с повышенным уровнем железа.

Ключевые слова: железо, железоокисляющие микроорганизмы, культивирование, прирост биомассы, очистка воды.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-204-210

Введение

Во всем мире достаточно остро стоит проблема качества питьевой воды, загрязнение которой в основном происходит из-за антропогенных факторов. Одним из основных загрязнителей воды среди тяжелых металлов является железо,

главным образом, потому, что его техногенное накопление в окружающей среде идет высокими темпами [1]. Антропогенными источниками железа могут являться сточные воды и шламы металлургического, химического, нефтехимического, фармацевтического, лакокрасочного, текстильного производств; коррозия. Предельно допустимая концентрация (ПДК) суммарного железа в питьевой воде, согласно СанПиН, составляет 0,3 мг/дм³, третий класс опасности [2].

Известно, что избыток железа отрицательно влияет на состояние здоровья человека. Возникают дерматиты, аллергические реакции, происходит увеличение размера печени, постепенное изменение морфологического состава крови, утрата веса, наблюдаются высокая утомляемость, слабость, нарушения нормального сердечного ритма, ухудшение памяти, частые расстройства желудка, воспаления органов пищеварительной системы, проблемы со щитовидной железой [3]. При систематическом употреблении воды с высоким содержанием железа этот элемент аккумулируется в почках, печени, сердце, легких, кишечнике и поджелудочной железе. В зрелом возрасте (примерно к 50 годам) повышенное содержание железа в питьевой воде может привести к патологиям ЦНС, развитию сахарного диабета, артрозов. Крайним проявлением избытка железа является гемохроматоз – заболевание, при котором поражается система кроветворения, печень и селезенка.

По данным Роспотребнадзора, на территории Саратовской области в 2016 г. 39,3% поверхностных источников питьевого водоснабжения не соответствовало санитарно-эпидемиологическим правилам и нормативам. Согласно результатам исследований показатель концентрации железа в питьевой воде Красноармейского, Петровского, Татищевского районов превышал уровень ПДК в 1,1–1,4 раза; Ершовского района – в 1,6 раза. В пробах питьевой воды г. Новоузенска Саратовской обл., исследованных в 2017 г., содержание железа превышало норму в 1,6 раза [4].

Используемые водоочистные сооружения основываются на применении аэрации, сильных окислителей и коагулянтов, фильтров. В основ-



ном на водоподъемных станциях применяются песчаные фильтры, которые малоэффективны, так как, к сожалению, не могут сорбировать растворимые формы железа и марганца, которые доминируют в грунтовой воде. Одним из современных направлений в этой отрасли является применение биотехнологических способов очистки питьевых и сточных вод с использованием микроорганизмов [5, 6].

Бактерии могут прямо и косвенно окислять или восстанавливать железо [7, 8]. Прямое окисление включает ферментативные преобразования железа в окисленную или восстановленную форму для получения энергии. Косвенное окисление включает локализованное изменение pH и Eh условий в результате метаболизма, которые затем способствуют осаждению минералов или солюбилизации с последующей мобилизацией металла. Кроме того, бактерии могут накапливать железо при пассивной физико-химической сорбции ионов Fe (III) и Fe (II) на поверхности отрицательно заряженных микробных клеток и внеклеточных полимерных веществ [9], которые могут ускорять осаждение железа.

Литературные данные свидетельствуют о широком ареале распространения железобактерий и большом диапазоне условий, в которых они могут существовать. Показано, что наиболее распространенным видом железобактерий в водоемах закрытого типа является вид *Siderocapsa=Arthrobacter*. Этим микроорганизмам принадлежит основная роль в осаждении железа из комплексных соединений гуматов железа в природных водах [10]. Такой вид, как *Gallionella* осаждает только окислы железа, но не марганца и чаще всего встречается в виде обрастаний в грунтах. Преобладающим в озерах является вид *Metallogenium personatum* [11].

К морфотипам железобактерий, доминирующих в природных ассоциациях обрастаний песчаных фильтров очистных сооружений, относятся *Leptothrix*, *Siderocapsa*, *Gallionella*, реже встречаются *Sphaerotilus*, *Metallogenium*, *Huiphomicrobium*, *Micromonospora* [6].

Авторы сообщали о присутствии в грунтах Севастопольской бухты микрофлоры, окисляющей и аккумулирующей железо и марганец, среди которой преобладали представители родов *Arthrobacter*, *Metallogenium*, *Naumanniella*, *Siderocapsa*, *Leptothrix* [12]. Обнаружено, что микроорганизмы, отнесенные к родам *Arthrobacter*, *Naumanniella*, *Caulococcus*, *Metallogenium*, *Huiphomicrobium*, *Gallionella*, способны аккумулировать окислы железа и марганца в виде микроконкреций в таких экстремальных условиях,

как термальные рассолы на дне Красного моря и глубоководные осадки Индийского океана [13].

В настоящее время спектр бактерий, окисляющих железо, расширяется благодаря активным исследованиям в этой области. Однако поиск наиболее перспективных бактерий на сегодняшний день остается актуальным.

В связи с вышесказанным целью исследования было изучение способности выделенных ранее бактерий к окислению Fe (II) при перидическом культивировании в жидкой среде. На основе проведенных исследований предполагалось выявление наиболее перспективных бактериальных штаммов для использования их в биотехнологии очистки воды от повышенного содержания железа.

Материалы и методы

В работе использовали микроорганизмы, выделенные ранее [14] из образцов почвы, отобранных на территории г. Медногорска (Оренбургская область). Как показали исследования, данные почвенные образцы (урбаноземы с нейтральной реакцией среды) характеризовались чрезвычайно высоким уровнем коэффициента магнитности. Магнитная восприимчивость является показателем наличия в почве магнитных минералов, в первую очередь минералов группы железа (магнетита, гематита и др.), то есть в химическом отношении является показателем, отражающим концентрацию железа [15].

Бактерии культивировали в 50 мл жидкой среды [16] в 0,25-л колбах Эрленмейера в условиях аэрации на круговой качалке или в настольном шейкере-инкубаторе PSU-10i (BioSan) при 160 об/мин и комнатной температуре в течение 14 сут. Состав среды, г/л: FeSO₄×7H₂O – 5,9; (NH₄)₂SO₄ – 0,5; NaNO₃ – 0,5; K₂HPO₄ – 0,5; MgSO₄×7H₂O – 0,5; лимонная кислота – 10,0; сахароза – 2,0; пептон – 1,0; pH 7,0. В качестве посевного материала использовали смыв суточной культуры бактерий с агаризованной селективной среды стерильным физиологическим раствором. Оптическая плотность исходной посевной дозы составляла 1,0 ед. при λ=540 нм. В качестве контроля использовали жидкую среду для культивирования без микроорганизмов. Каждый вариант изучали в трех повторностях.

Показатели роста железобактерий определяли через 7 и 14 сут. культивирования двумя методами: прямым (1) и косвенным (2). 1) весовой метод – оценка прироста биомассы по сырому весу (г/л); 2) анализ абсолютного прироста биомассы путем измерения оптической плотности культуральной жидкости.



Весовой метод включал следующие процедуры: 1) предварительное взвешивание центрифужных пробирок; 2) отделение клеток микроорганизмов от культуральной жидкости центрифугированием. Для этого центрифугировали 1 мл культуральной жидкости в пробирках (5 шт.) на центрифуге Eppendorf в течение 5–7 мин при 10 тыс. об/мин. После центрифугирования надосадочную жидкость (супернатант) осторожно сливали; 3) определение веса биомассы. Взвешивали центрифужные пробирки с осадком клеток микроорганизмов. Вес сырой биомассы определяли по формуле:

$$M = \frac{(A - B)}{V} \cdot 1000,$$

где M – вес сырой биомассы в г/л, A – вес центрифужной пробирки с осадком в г, B – вес центрифужной пробирки без осадка в г, V – объем культуральной жидкости, взятый для центрифугирования, в мл.

Использовали также один из косвенных методов оценки биомассы – фотометрический метод измерения мутности бактериальной суспензии, основанный на ее способности поглощать свет пропорционально количеству бактерий. Измерение оптической плотности культуральной жидкости производили при $\lambda=540$ нм на фотокориметре КФК-2 в кювете с длиной оптического пути 1,0 см. В культурах с высокой плотностью производили соответствующие разведения образцов. Абсолютный прирост биомассы выражали в единицах оптической плотности суспензии клеток микроорганизмов [17].

Массовую концентрацию общего железа в культуральной среде измеряли согласно ГОСТу 4011-72 фотометрическим методом, который основан на качественной реакции железа с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде [18]. После проведения качественной реакции регистрировали оптическую плотность при $\lambda = 400\text{--}430$ нм, массовую концентрацию железа находили по предварительно построенному градуировочному графику.

Все опыты проводили в нескольких повторностях. Статистическая обработка представленных в работе данных осуществлялась с помощью программы Microsoft Office Excel 2010 с использованием распределения Стьюдента. Расчет доверительных интервалов проводился при $p \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе использовали железокисляющие бактерии, выделенные из почвы г. Медногорска [14], которые хранились в музей-

ной лабораторной коллекции в течение нескольких лет. Поэтому на первом этапе исследований производился пересев бактерий, хранящихся при 4°C на столбиках 6%-ной агаризованной селективной среды [16] под стерильным вазелиновым маслом, на агаризованную селективную среду в чашки Петри методом штриха обжигом петли. После получения изолированных колоний и проверки культур на чистоту производили их посев с помощью бактериологической петли методом распределения по поверхности твердой питательной среды (МПА) шпателем в чашках Петри.

На следующем этапе экспериментов исследуемые железокисляющие бактерии вносили в жидкую селективную среду для культивирования [16] и выращивали бактерии в условиях периодического культивирования.

Как известно, прирост биомассы зависит от двух величин: от изменения размеров отдельных бактериальных клеток и от увеличения числа клеток [19]. Эти величины не всегда взаимосвязаны, и поэтому прирост биомассы, измеряемый разными способами, может дать разные результаты. Так, в период увеличения размеров клеток перед началом деления биомасса увеличивается, и это увеличение регистрируется нефелометром. Если при этом одновременно вести подсчет клеток в культуре под микроскопом, то увеличения количества клеток не обнаруживается. Таким образом, первый анализ покажет прирост, а второй – нет. Поэтому при определении суммарного прироста рекомендуется определять прирост биомассы весовым методом, который дает наилучшие результаты. В тех же случаях, когда требуется определить прирост активной части биомассы, этот метод непригоден. Дело в том, что многие виды бактерий образуют мощную капсулу, состоящую из полисахаридов. Такая капсула входит в суммарную биомассу бактерий, но не принимает участия в обмене.

В связи с вышесказанным мы определяли прирост биомассы через 7 и 14 сут культивирования двумя методами: весовым и фотометрическим.

Из рис. 1 видно, что наибольший прирост биомассы через 7 сут культивирования продемонстрировали микробные штаммы с лабораторными шифрами 69.5 и 32.3. Вес сырой биомассы составил 5,4 и 3,2 г/л соответственно. Остальные изученные штаммы росли менее интенсивно. Наименьший прирост биомассы через 7 сут наблюдался у штаммов 32.6 и 69.1. Обращает на себя внимание тот факт, что у микробного штамма 69.3 на 7-е сут вес сырой



биомассы был в 1,5 раза меньше среднего значения (8 исследованных культур), а на 14-е сут – в 3,2 раза был выше среднего значения. Через 14 сут культивирования вес сырой биомассы штамма 69.3 был максимальным, составляя 15,3 г/л. Близкое значение наблюдалось также у микробного штамма 69.5 – 14,7 г/л. При этом следует отметить, что в отличие от штамма 69.3,

вес биомассы у штамма 69.5 был выше среднего значения (8 исследованных культур) как на 7-е сут эксперимента (в 2,2 раза), так и на 14-е сут (в 3 раза). Незначительное увеличение биомассы через 14 сут культивирования наблюдалось у микробного штамма 69.1, у остальных исследованных бактерий показатели роста уменьшились, свидетельствуя об окончании активного роста.

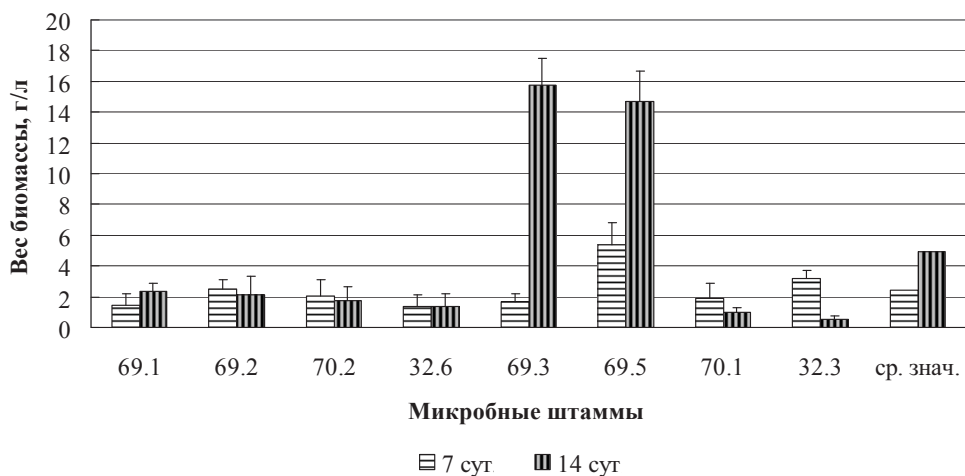


Рис. 1. Прирост биомассы по сырому весу у исследованных бактерий

На рис. 2 представлены результаты оценки оптической плотности культуральной жидкости восьми изученных микробных штаммов через 7 и 14 сут культивирования. Из рис. 2 видно, что через 7 сут наиболее активно росли бактериальные культуры 69.1, 32.6, 70.1 и 70.2, что отличается от результатов, полученных с помощью весового метода оценки прироста биомассы. Через 14 сут. культивирования у штаммов 69.1 и 32.6 наблюдалось некоторое увеличение оптической

плотности, что не противоречит данным весового метода. Активный рост штаммов 69.3 и 69.5 обнаруживался через 14 сут культивирования, как было показано ранее при оценке прироста биомассы по сырому весу. По сравнению с анализами на 7-е сут эксперимента биомасса увеличилась у штаммов 69.3 и 69.5 в 2.2 и 1,7 раза соответственно. У бактерий 69.2, 70.1, 70.2 и 32.3 рост через 14 сут культивирования прекратился.

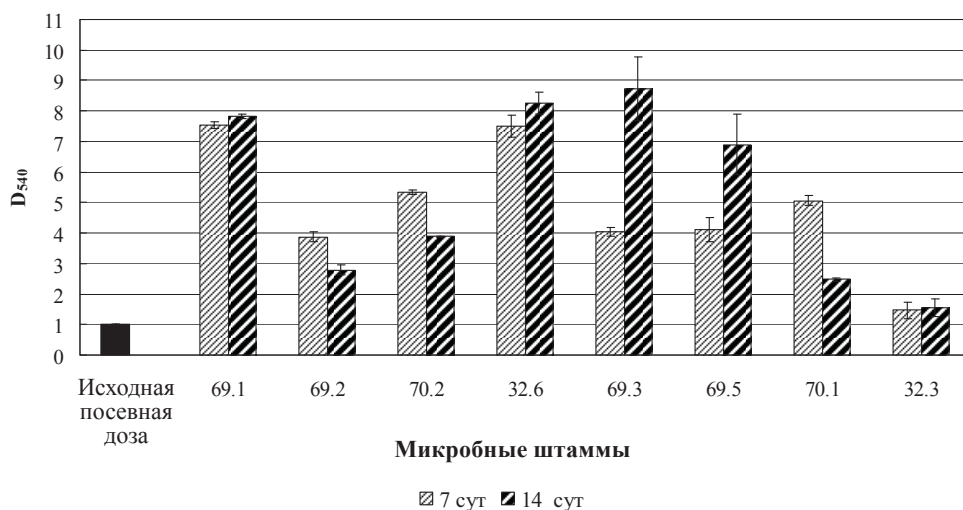


Рис. 2. Абсолютный прирост биомассы у исследованных бактерий



Таким образом, при определении суммарного прироста биомассы весовым методом, который позволяет оценивать и размеры, и количество микробных клеток, максимальные показатели роста обнаружены у культур 69.3 и 69.5. По результатам определения прироста активной части биомассы с помощью фотометрического метода можно выделить аналогичные микробные штаммы 69.3 и 69.5 и в дополнение к ним штаммы 69.1 и 32.6.

Концентрация Fe (II) в среде культивирования исследованных нами бактерий составляла

1,19 г/л, эта концентрация соответствовала содержанию Fe (II) в селективной среде, с помощью которой данные бактерии были изолированы из почвы, и была значительно выше, чем ПДК железа в водопроводной воде [20]. Результаты оценки убыли железа в жидкой среде при культивировании железобактерий представлены на рис. 3. Убыль железа рассчитывали в процентах по отношению к абиотическому контролю (селективная среда без бактерий). В контроле, как показали эксперименты, через 7 и 14 сут не наблюдалось убыли железа в среде.

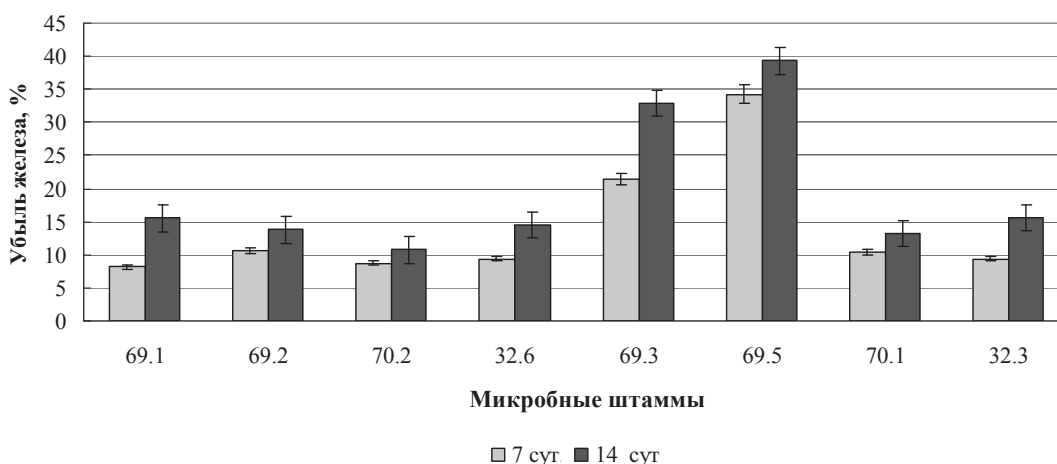


Рис. 3. Убыль железа при культивировании исследованных бактерий

Согласно полученным результатам, через 7 сут культивирования большинства исследованных бактерий убыль железа в жидкой среде составила 8–10%, через 14 сут – 11–15%. Такие невысокие значения связаны, несомненно, с очень высокой концентрацией железа в среде культивирования, которая на несколько порядков превышает ПДК в питьевой воде. В то же время тот факт, что бактерии хорошо росли в такой среде, свидетельствует об их уникальных экологических свойствах.

Среди исследованных бактерий по результатам убыли железа в среде культивирования заметно выделялись микробные штаммы 69.3 и 69.5, что согласуется с результатами, полученными при анализе показателей роста (весовым и фотометрическим методом). Убыль железа при культивировании штамма 69.3 составила 21 и 33% за 7 и 14 сут, при культивировании штамма 69.5 – 34 и 39%.

Заключение

Микробиологическому способу очистки воды придается особое значение, так как он считается наиболее эффективным, экономичным

и экологичным в сравнении с химическими, физическими и электрохимическими методами очистки [21]. В связи с этим использование железобактерий для удаления железа из питьевой воды представляет большой научно-прикладной интерес.

На основе проведенных скрининговых исследований нами выявлено 2 бактериальных штамма (69.3 и 69.5), которые могут послужить основой для технологии очистки природных и сточных вод от повышенного содержания железа.

При оценке показателей роста бактерий двумя независимыми методами (весовым и фотометрическим) у данных штаммов были зафиксированы максимальные значения по сравнению с другими изученными бактериями. Суммарный прирост биомассы, проанализированный через 14 сут культивирования штаммов 69.3 и 69.5 весовым методом, который позволяет учитывать размеры и количество микробных клеток, составил 15,3 и 14,7 г/л соответственно. Результаты определения прироста активной части биомассы с помощью фотометрического метода показали увеличение оптической плотности культуральной жидкости штаммов 69.3 и 69.5 в 8,7 и



6,9 раз по сравнению с исходной посевной дозой. Результаты исследования железоокисляющей активности бактерий продемонстрировали, что два выявленных штамма активно окисляли железо и позволяли за 14 сут на 30–40% снизить его высокое содержание в среде.

Учитывая, что данные бактерии являются природными и обладают уникальным свойством – способностью окислять железо в чрезвычайно высокой концентрации, будет целесообразно использовать их не только для очистки питьевой воды, но и промстоков, мест локального загрязнения. Поэтому отобранные бактериальные штаммы требуют более детального изучения, включая прежде всего идентификацию штаммов с помощью исследования культурально-морфологических, морфометрических, физиолого-биохимических признаков, анализа нуклеотидной последовательности, получение сведений о безопасности штаммов, исследование механизмов удаления тяжелых металлов из загрязненной воды.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-77-10040).

Список литературы

1. Su C., Jiang L., Zhang W. A review on heavy metal contamination in the soil worldwide: Situation, impact and remediation techniques // *Environmental Skeptics and Critics*. 2014. Vol. 3, № 2. P. 24–38.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01: Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. М.: Минздрав России, 2002. 104 с.
3. Иванов В. П., Васильева О. В., Иванова Н. В. Общая и медицинская экология: учебник / ред. В. П. Иванов. Ростов н/Д: Феникс, 2010. 508 с.
4. Постановление № 1 от 17.02.2017 г. Об обеспечении санитарно-эпидемиологического благополучия населения области в период паводка в 2017 г. Саратов: Управление федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека по Саратовской области. Саратов, 2017. 106 с.
5. Шаяхметова С. Г., Назаров В. Д., Шаяхметов Р. З., Яковлев В. В. Роль железобактерий при очистке воды от марганца Патраковского водозабора Краснокамского района РБ // *Башкир. хим. журн.* 2007. Т. 14, № 2. С. 126–130.
6. Букреева В. Ю., Трубицын И. В., Дубинина Г. А., Грабович М. Ю., Епринцев А. Т. Биологическая активность ассоциатов железобактерий при лабораторном моделировании песчаных фильтров в зависимости от условий внешней среды // *Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация*. 2011. № 1. С. 75–79.
7. Fortin D., Langley S. Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals // *Earth-Science Reviews*. 2005. Vol. 72. P. 1–19.
8. Филина Н. Ю., Верховцева Н. В. Экологическая физиология микроорганизмов: учеб. пособие. Ярославль: Яросл. гос. ун-т, 2001. 92 с.
9. McLean R. J. C., Fortin D., Brown D. A. Microbial metal-binding mechanisms and their relation to nuclear waste disposal // *Canad. J. Microbiol.* 1996. Vol. 42. P. 392–400.
10. Гусев М. В., Минеева Л. А. Микробиология: учебник. 2-е изд. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
11. Яхонтова Л. К., Зверева В. П. Основы минералогии гипергенеза: учеб. пособие. Владивосток: Дальнаука, 2000. 331 с.
12. Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Жданова Г. В. Железо-марганцевые микроорганизмы в донных отложениях Севастопольской бухты и прилегающих участков юго-западной части Крымского побережья // *Вода: химия и экология*. 2012. № 11. С. 55–59.
13. Новожилова М. И., Попова Л. Е., Березина Ф. С., Семенченко Г. В., Величко Е. Ф., Тастанов А. Л. Углеродородокисляющие микроорганизмы в морских водоемах // *Океанология*. 1982. Т. 22, вып. 2. С. 281–286.
14. Плешакова Е. В., Решетников М. В., Нгун К. Т., Шувалова Е. П. Микробиологическая и биохимическая индикация почв города Медногорска // *Агрехимия*. 2016. № 1. С. 66–73.
15. Бабанин В. Ф., Трухин В. И., Карпачевский Л. О., Иванов А. В., Морозов В. В. Магнетизм почв. М.; Ярославль: ЯГТУ, 1995. 222 с.
16. Захарова Ю. Р., Парфенова В. В. Метод культивирования микроорганизмов, окисляющих железо и марганец в донных осадках оз. Байкал // *Изв. РАН. Сер. Биол.* 2007. № 3. С. 290–295.
17. Оценка параметров роста микроорганизмов в условиях периодического и непрерывного культивирования: методические указания к выполнению лабораторной работы по курсу «Основы микробиологии и биотехнологии» для студентов специальности 280201.65 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / сост. Л. А. Гаретова, О. А. Кириенко. Хабаровск: Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2010. 16 с.
18. ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. М., 1974.
19. Голубовская Э. К. Биологические основы очистки воды. М.: Высш. шк., 1978. 268 с.
20. Буракаева А. Д., Русанов А. М., Лантух В. П. Роль микроорганизмов в очистке сточных вод от тяжелых металлов: метод. пособие. Оренбург: ОГУ, 1999. 53 с.
21. Кузнецов А. Е., Чеботаева М. В., Энгельхарт М., Градова Н. Б., Лушиников С. В., Вайссер Т. Прикладная экобиотехнология: учеб. пособие: в 2 т. 2-е изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. Т. 2. 485 с.



**A Study of Iron-oxidizing Microorganisms
for Possible Use in Biotechnology
of Water Purification**

**C. T. Ngun, D. A. Ragusina,
E. V. Pleshakova, M. V. Reshetnikov**

Clement T. Ngun, ORCID 0000-0002-8969-1041, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, clementngun@yahoo.com

Daria A. Raguzina, ORCID 0000-0003-0654-0369, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, raguzina@gmail.com

Yekaterina V. Pleshakova, ORCID 0000-0003-3836-0258, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, plekat@yandex.ru

Michael V. Reshetnikov, ORCID 0000-0001-8298-029X, Saratov State University, 161, Moskovskaya Str., Saratov, 410012, Russia, rmv85@list.ru

The ability of a variety of bacteria isolated from soil samples with high levels of magnetism of the city Mednogorsk to oxidize iron (II) in conditions of periodic cultivation in a liquid medium was studied. Investigating the increase in total biomass using its wet weight and analyzing its absolute bacterial biomass growth after 7 and 14 days of cultivation resulted in the identification of two microbial isolates with maximum growth rates. The wet biomass weight of these isolates (69.3 and 69.5) was 15.3 and 14.7 g/l after 14 days of cultivation. The Results obtained from determining the growth of the active part of the biomass using photometric method showed an increase in the optical density of the liquid culture of isolates 69.3 and 69.5 by 8.7 and 6.9 times compared to the initial seeded dose. The results obtained from this study of bacterial iron-oxidizing activity showed that two detected isolates actively oxidized iron (II) when cultured for 14 days reducing its high concentration in the medium by 30–40%. Results of the conducted experiment indicate prospects in using these bacteria in biotechnology of purifying water with high levels of iron.
Key words: iron, iron-oxidizing microorganisms, cultivation, biomass growth, water purification.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Scientific Foundation (project no. 17-77-10040).

Образец для цитирования:

Нгун К. Т., Рагузина Д. А., Плешакова Е. В., Решетников М. В. Изучение микроорганизмов, окисляющих железо, для возможного использования в биотехнологии очистки воды // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 204–210. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-204-210.

Cite this article as:

Ngun C. T., Ragusina D. A., Pleshakova E. V., Reshetnikov M. V. A Study of Iron-oxidizing Microorganisms for Possible Use in Biotechnology of Water Purification. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 204–210 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-204-210.



УДК 577.344.3:579.61:666.1.056

ИЗУЧЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ (Ag, Zn) В МАТРИЦЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ



Е. С. Тучина, Г. А. Гвоздев, И. Д. Кособудский

Тучина Елена Святославна, кандидат биологических наук, доцент, кафедра биохимии и биофизики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, kliany@rambler.ru

Гвоздев Герман Артурович, аспирант, кафедра химии и химической технологии материалов, физико-технический институт, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., ger7709@yandex.ru

Кособудский Игорь Донатович, доктор химических наук, профессор, кафедра химии и химической технологии материалов, физико-технический институт, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., ikosobudskiy@gmail.com

Изучено влияние покрытий на основе наночастиц металлов Ag, Zn в матрице диоксида кремния в сочетании с ультрафиолетовым (365 нм) излучением на бактерии *Staphylococcus aureus* 209 P. Показано, что исследуемые покрытия без доступа света ингибируют рост микроорганизмов на 45 % после 3 ч инкубации и на 55–70 % после 5 ч инкубации. Усиление антибактериальных свойств нанопокровтий достигалось экспозицией (365 нм) УФ-излучения. Снижение численности исследуемых микроорганизмов отмечено на 75% после 30 мин воздействия.

Ключевые слова: золь-гель метод, нанопокровтие, наночастицы, Ag, Zn, излучение 365 нм, микроорганизмы, *S. aureus*.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-211-215

Введение

Стекланные покрытия с биоактивными свойствами являются одними из многообещающих материалов для строительства, промышленности и медицины. Использование золь-гель метода позволяет внедрять в покрытия различные компоненты, в том числе наночастицы металлов и их оксидов. Поверхностная структура таким образом становится матрицей для возможных физико-химических и биологических процессов. Антибактериальные свойства стекол с нанесенными золь-гель методом наночастицами изучены в ряде исследований [1–6].

В работах [3, 4] пленки оксида цинка, нанесенные на стекло золь-гель методом, использовались в сочетании с метиленовым синим и фотодинамическим воздействием для эффективного угнетения роста *Escherichia coli*. Сложные полимерные комплексы [5], полученные золь-

гель методом и включающие тетраэтоксизтан, триэтоксисилан и полиэтиленгликоль, нанесенные на поверхность стекла, демонстрировали бактерицидные свойства в отношении *E. coli* и *S. aureus*. С помощью данного метода в работе [6] были созданы наностержни на основе гидроксипатита и ионов серебра, при этом максимальный антибактериальный эффект достигался при трехкратном увеличении концентрации серебра.

Особый интерес представляют исследования новых материалов на основе нанопокровтий для стоматологии [7]. В ряде исследований синтезированные золь-гель методом пленки, содержащие ионы серебра [7, 8], цинка и фтора [9], меди и серебра [10], оксидов теллурия и ванадия [11], внедренные в структуру стекла или керамического покрытия, показывали выраженные антимикробные свойства, снижая численности таких микроорганизмов, как *E. coli*, *Enterococcus faecalis*, *Streptococcus mutans*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella enterica*.

Данный тип антибактериальных материалов может быть востребован в биомедицинской практике для обеззараживания лабораторной посуды и инструментов, создания поверхностей с программируемыми бактерицидными свойствами.

В связи с вышеизложенным представляло интерес оценить эффективность новых нанопокровтий с ионами различных металлов в составе, индивидуально и в сочетании с ультрафиолетовым излучением для подавления такого клинически значимого вида бактерий, как *S. aureus*.

Материалы и методы

В работе использовали четыре типа образцов – со скоростью нанесения покрытия 105 и 160 мм/мин, содержащие ионы серебра или ионы цинка (таблица). Частицы наносили в 5 слоев.

Характеристики исследуемых образцов наночастиц

Аббревиатура	Металл	Скорость нанесения, мм/мин
Ag-1	Ag	105
Ag-2	Ag	160
Zn-1	Zn	105
Zn-2	Zn	160



Синтез золей SiO_2+Ag и SiO_2+Zn происходил в следующей последовательности.

1. Растворяли необходимое количество уксусной кислоты (0.2 мл) (катализатора реакций синтеза наночастиц SiO_2) и соли металла (10% по массе SiO_2) в этаноле (33 мл) в течение 15 ± 5 мин при 30 ± 1 °С.

2. В полученный раствор при постоянном перемешивании прикапывали тетраэтоксисилан (3.9 мл). Перемешивание осуществляли в течение 30 ± 1 мин.

3. Помещали раствор в термостат, где он созревал (становился золей) 72 ± 1 ч при 20 ± 1 °С.

Покрyтия наносили на предметные стекла методом адсорбции из раствора при скорости перемещения стекла в вертикальной плоскости 105 ± 5 и 160 ± 5 мм/мин. Нанесение последующих слоев происходило без предварительной термообработки предыдущих. После нанесения образец выдерживали в печи при температуре 500 ± 5 °С в течение 10 ± 1 мин для протекания химических реакций между материалами, обеспечивающими абразивостойкость покрытия, его адгезию к стеклу [12].

Объектом для исследования служил типовой штамм *S. aureus* 209 P (ГИСК им. Л. А. Тарасевича, Москва). Микроорганизмы выращивали при температуре 37 °С на универсальной плотной питательной среде (ГРМ-агар, Оболенск, Россия).

В качестве источника излучения использовали светодиод с длиной волны 365 нм и плотностью мощности 8 мВт/см².

При постановке опытов работали с суточной бактериальной культурой; бактериальную взвесь готовили в стерильном физиологическом растворе. В первой серии экспериментов из разведения микроорганизмов 10^6 мк/мл отбирали 0,1 мл взвеси и наносили на поверхность контрольных и исследуемых стеклянных образцов, помещенных в стерильные чашки Петри. Инкубировали при 25°С в течение 1, 2, 3, 4, 5 ч без доступа света. По окончании времени инкубации 0,1 мл суспензии со стекла переносили на поверхность плотной питательной среды.

Во второй серии экспериментов из конечного разведения микроорганизмов (10^6 мк/мл) взвесь в объеме 0.1 мл вносили в ячейки иммунологического полистирольного планшета. Источник излучения располагали над ячейками планшета. Облучали бактериальные взвеси в течение 5, 10, 15 и 30 мин. После воздействия взвеси бактерий переносили на чашки Петри с плотной питательной средой и равномерно распределяли по поверхности стерильным шпателем. Учет результатов проводили путем подсчета числа колониеобразующих единиц (КОЕ) через 24–48 ч после инкубации при 37°С.

Контролем (100%) служили показатели КОЕ для взвесей бактерий, нанесенных на поверхность чистого стекла, не контактировавших с нанопленками, не подвергнутых облучению. Каждый эксперимент проводили в десятикратной повторности. Для статистической обработки экспериментальных данных использовали программу Microsoft Excel 2010.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов изучали антибактериальные свойства нанопленок без доступа света (рис. 1). Показано, что матричная основа для золя – SiO_2 – не оказывает выраженного действия на микроорганизмы по сравнению с контролем. Численность стафилококков в контрольных образцах через 2 ч инкубации снижалась на 7%, через 3 ч – на 12%, через 4 ч – на 25%, через 5 ч – на 47%. Для образцов с нанесенным на поверхность золей SiO_2 сокращение КОЕ статистически от контрольного не отличалось.

Установлено, что внедрение наночастиц цинка в материал покрытия оказывает угнетающее действие на клетки микроорганизмов. Уже через 1 ч после инкубации отмечено уменьшение числа КОЕ на 26% для образца Zn-1 и на 27% для образца Zn-2. При дальнейшей инкубации до 5 ч сокращение бактериальной популяции достигало 55% для образца Zn-1 и 58% для образца Zn-2.

Исследуемые покрытия, содержащие ионы серебра, обладали более выраженным антибактериальным эффектом при длительной инкубации. Например, 3-часовое взаимодействие бактериальной суспензии с поверхностью образца Ag-1 обуславливало гибель 50% популяции *S. aureus*. К 4-м часам инкубации данный показатель достигал 59%, а к 5-ти часам – 65%. Сокращение числа КОЕ при использовании образца Ag-2 носило еще более выраженный характер. Численность микроорганизмов через 2 ч инкубации снижалась на 30 %, через 3 ч – на 52%, через 4 ч – на 63%, через 5 ч – на 70% (см. рис. 1).

На втором экспериментальном этапе оценивали возможность усиления антибактериального действия исследуемых покрытий путем фотодинамического воздействия светодиодным излучением с длиной волны 365 нм.

Облучение взвесей микроорганизмов, не контактировавших с нанопокрyтиями, приводило к сокращению числа КОЕ на 10% после 5 мин воздействия, на 51% – после 30 мин. Как и в предыдущей серии опытов, присутствие оксида кремния на поверхности образца статистически достоверного влияния на снижение численности бактериальной популяции не оказывало (рис. 2).

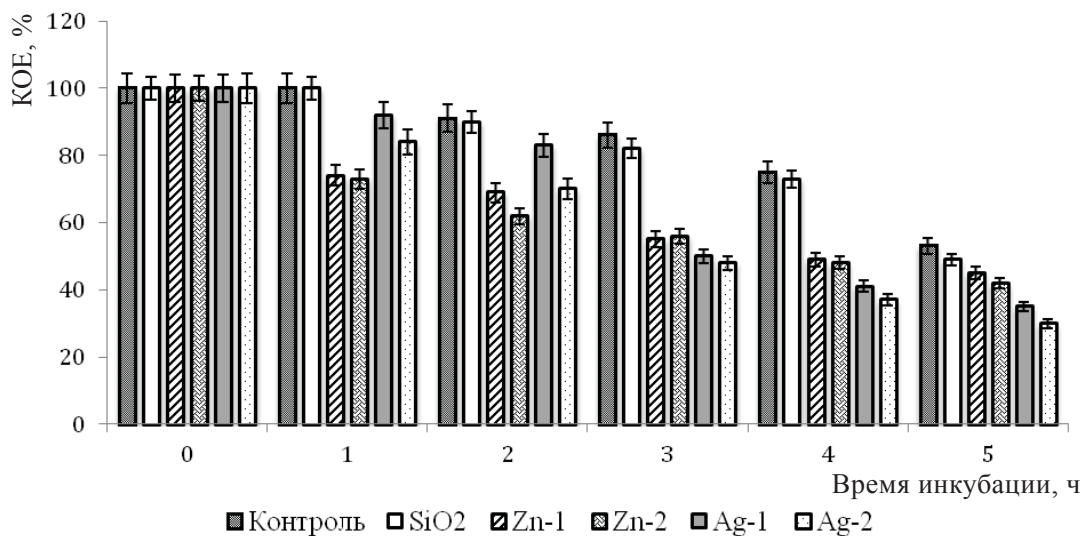


Рис. 1. Изменение численности *S. aureus* 209 P при инкубации на поверхности образцов наноматериалов

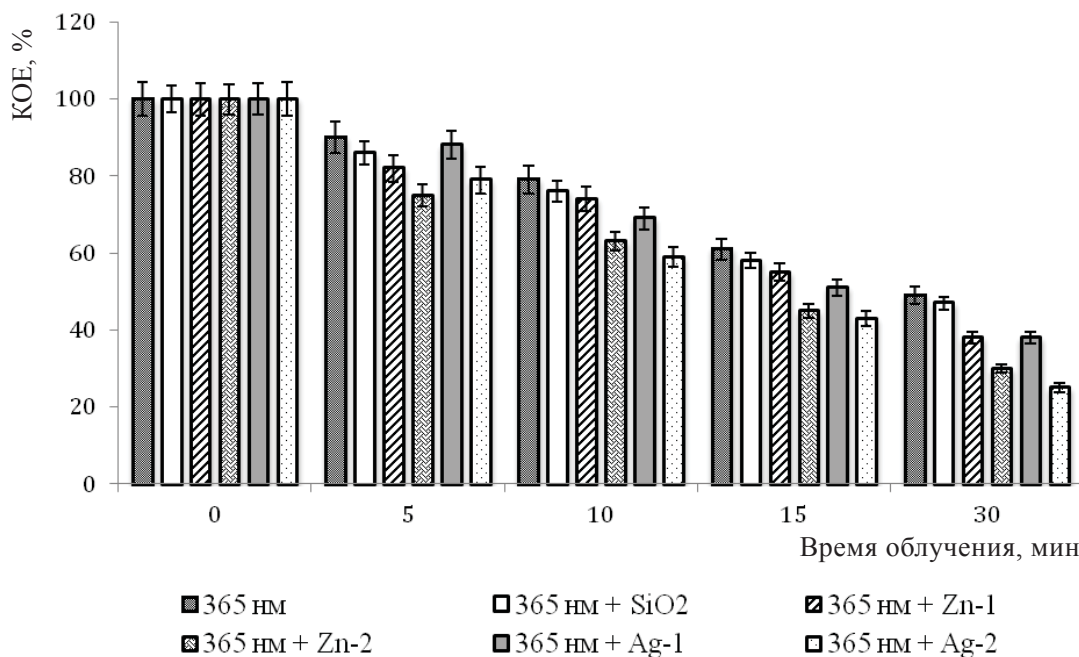


Рис. 2. Изменение численности *S. aureus* 209 P при комплексном воздействии светодиодного (365 нм) УФ-излучения и наноматериалов

При действии излучения на покрытия, содержащие как ионы цинка, так и ионы серебра, эффект (20–40% подавления роста бактерий), сравнимый с 1–2 ч инкубации, достигался в течение 5–10 мин. Снижение численности *S. aureus* на 50–62% происходило после 15 мин экспозиции излучения, что соответствовало 4 ч инкубации без доступа света. Максимально низкое число КОЕ (25% выживаемости) при данных условиях эксперимента отмечено для

образца Ag-2 в сочетании с 30-минутным действием облучения (см. рис. 2).

Современные нанотехнологии позволяют создавать разнообразные материалы с заданными целевыми свойствами, применимые как в узкоспециализированных отраслях, так и в повседневной жизни. Изучение свойств высокотехнологичных матриц с внедренными наночастицами является интересной прикладной задачей.



Как показано в данном исследовании, наночастицы цинка вызывают заметное снижение численности золотистого стафилококка уже после 1 ч инкубации в темноте (сокращение КОЕ на 42–48%). Однако к 5 ч инкубации наночастицы серебра оказались на 5–10 % более эффективными (сокращение КОЕ на 70%). При этом ингибирующее действие образцов с разной скоростью нанесения нанопокровов достоверно отличалось только для нанопокровов, содержащих ионы серебра.

Ранее в наших исследованиях [13] было показано, что наночастицы диоксида титана, находящиеся в матрице гипса и допированные различными ионами (N, Pd), в сочетании со светодиодным излучением приводят к выраженной гибели бактериальной популяции. В настоящей работе показано, что светодиодное (365 нм) УФ-излучение в ходе фотодинамических процессов в 4–5 раз усиливает антимикробное действие нанопокровов, содержащих ионы Zn и Ag. При этом мы предполагаем, что данный эффект может быть усилен: 1) выбором волны излучения, более близкой к максимуму поглощения наночастиц; 2) нанесением большего числа слоев наночастиц; 3) использованием комбинации различных наночастиц в составе одного покрытия.

Благодарности

Авторы выражают признательность сотрудникам ОАО «Саратовский институт стекла» за помощь в синтезе нанопокровов.

Список литературы

1. Cannavale A., Fiorito F., Manca M., Tortorici G., Cingolani R., Gigli G. Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses // *Building and Environment*. 2010. Vol. 45 (5). P. 1233–1243.
2. Martin R. A., Yue S., Hanna J. V., Lee P. D., Newport R. J., Smith M. E., Jones J. R. Characterizing the hierarchical structures of bioactive sol-gel silicate glass and hybrid scaffolds for bone regeneration // *Trans. R. Soc. A*. 2012. Vol. 370. P. 1422–1443.
3. Thongsuriwong K., Amornpitoksuk P., Suwanboon S. Structure, morphology, photocatalytic and antibacterial activities of ZnO thin films prepared by sol-gel dip-coating method // *Advanced Powder Technology*. 2013. Vol. 24 (1). P. 275–280.
4. Choi H.-J., Choi J.-S., Park B.-J., Eom J.-H., Heo S.-Y., Jung M.-W., An K.-S., Soon-Gil Yoon S.-G. Enhanced transparency, mechanical durability, and antibacterial activity of zinc nanoparticles on glass substrate // *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. P. 6271–6280.
5. Marini M., Bondi M., Iseppi R., Toselli M., Pilati F. Preparation and antibacterial activity of hybrid materials containing quaternary ammonium salts via sol-gel process // *Europ. Polymer J.* 2007. Vol. 43 (8). P. 3621–3628.
6. Jadalannagari S., Deshmukh K., Ramanan S. R., Kowshik M. Antimicrobial activity of hemocompatible silver doped hydroxyapatite nanoparticles synthesized by modified sol-gel technique // *Applied Nanoscience*. 2014. Vol. 4 (2). P. 133–141.
7. Chatzistavrou X., Fenno J.C., Faulk D., Badylak S., Kasuga T., Boccaccini A.R., Papagerakis P. Fabrication and characterization of bioactive and antibacterial composites for dental applications // *Acta Biomaterialia*. 2014. Vol. 10 (8). P. 3723–3732.
8. Paiva L., Fidalgo T., da Costa L., Maia L., Balan L., Anselme K., Ploux L., Thire R. Antibacterial properties and compressive strength of new one-step preparation silver nanoparticles in glass ionomer cements (NanoAg-GIC) // *J. Dent.* 2018. Vol. 69. P. 102–109.
9. Liu L., Pushalkar S., Saxena D., LeGeros R., Zhang Y. Antibacterial Property Expressed by a Novel Calcium Phosphate Glass // *J. Biomed. Mater. Res. B*. 2014. Vol. 102 (3). P. 423–429.
10. Palza H., Escobar B., Bejarano J., Bravo D., Diaz-Dosque M., Perez J. Designing antimicrobial bioactive glass materials with embedded metal ions synthesized by the sol-gel method // *Materials Science and Engineering: C*. 2013. Vol. 33 (7). P. 3795–3801.
11. Elkhoshkhany N., Reda A., Embaby A. M. Preparation and study of optical, thermal, and antibacterial properties of vanadate-tellurite glass // *Ceramics Intern.* 2017. Vol. 43 (17). P. 15635–15644.
12. Guzman M. G., Dille J., Godet S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity // *PWASET*. 2008. Vol. 33. P. 367.
13. Mohl M., Dombovari A., Tuchina E. S., Petrov P. O., Bibikova O. A., Skovorodkin I., Popov A. P., Rautio A. R., Sarkar A., Mikkola J. P., Huuhtanen M., Vainio S., Keiski R. L., Prilepsky A., Kukovecz K., Konya Z., Tuchin V. V., Kordas K. Titania nanofibers in gypsum composites: an antibacterial and cytotoxicology study // *J. Mater. Chem. B*. 2014. Vol. 2. P. 1307–1316.

The Study of Antibacterial Properties of Coatings Based on Metal (Ag, Zn) Nanoparticles in Silicon Dioxide Matrix

E. S. Tuchina, G. A. Gvozdev, I. D. Kosobudskiy

Elena S. Tuchina, ORCID 0000-0003-4498-2846, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, kiany@rambler.ru

German A. Gvozdev, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77, Politechnicheskaya Str., Saratov, 410054, Russia, ger7709@yandex.ru

Igor D. Kosobudskiy, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77, Politechnicheskaya Str., Saratov, 410054, Russia, ikosobudskiy@gmail.com



The influence of coatings on the basis of Ag and Zn metal nanoparticles in a silica matrix in combination with ultraviolet (365 nm) radiation on *Staphylococcus aureus* 209 P bacteria was studied. It was shown that the investigated coatings without access to light inhibit the growth of microorganisms by 45% after 3 hours of incubation and 55–70% after 5 hours of incubation. Enhancement of antibacterial properties of nanocoatings was achieved by exposure to UV (365 nm) radiation. The decrease in

the number of studied microorganisms was noted by 75% after 30 min of exposure.

Key words: sol-gel method, nanocoating, nanoparticles, Ag, Zn, 365 nm radiation, microorganisms, *S. aureus*.

Acknowledgements: The authors are grateful to the employees of JSC “Saratov Institute of Glass” for their assistance in the synthesis of nanocoatings.

Образец для цитирования:

Тучина Е. С., Гвоздев Г. А., Кособудский И. Д. Изучение антибактериальных свойств покрытий на основе наночастиц металлов (Ag, Zn) в матрице диоксида кремния // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 211–215. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-211-215.

Cite this article as:

Tuchina E. S., Gvozdev G. A., Kosobudskiy I. D. The Study of Antibacterial Properties of Coatings Based on Metal (Ag, Zn) Nanoparticles in Silicon Dioxide Matrix. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 211–215 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-211-215.



ЭКОЛОГИЯ

УДК 502.6:582.632.1 (571.56-25)

БИОИНДИКАЦИОННАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СРЕДЫ АДМИНИСТРАТИВНЫХ ОКРУГОВ Г. ЯКУТСКА ПО ПОКАЗАТЕЛЯМ ФЛУКТУИРУЮЩЕЙ АСИММЕТРИИ И КАЧЕСТВА СЕМЯН БЕРЕЗЫ ПОВИСЛОЙ *BETULA PENDULA* ROTH.

В. Ю. Солдатова, Е. Г. Шадрина, Д. Н. Новгородова

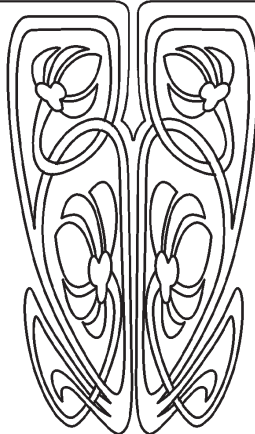
Солдатова Виктория Юрьевна, кандидат биологических наук, доцент биологического отделения Института естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, solvik75@mail.ru

Шадрина Елена Георгиевна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института биологических проблем криолитозоны Сибирского отделения РАН, e-shadrina@yandex.ru.

Новгородова Дария Николаевна, студент биологического отделения Института естественных наук, Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова, dashanovg_9696@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Качество среды на территории г. Якутска оценивали по показателю флуктуирующей асимметрии (ФА) листа, всхожести и энергии прорастания семян березы повислой *Betula pendula* Roth. В 25 точках, расположенных в непосредственной близости от проезжей части улиц, собрано 2 300 листьев и в 21 точке отобраны пробы семян. Показатель ФА варьировал в пределах 0,042–0,057, что соответствует качеству среды от условно нормального до критического. Наиболее благополучно состояние берез в контрольной точке – на территории ботанического сада. Анализ по административным округам показал, что наиболее неблагоприятные показатели ФА характерны для берез, произрастающих на территории центральной части города, – это Центральный, Октябрьский и Губинский округа, где наблюдается наибольшая транспортная нагрузка. Также неблагоприятно состояние среды в Промышленном округе. Качество семян оценивали по показателям всхожести и энергии прорастания, оба показателя также реагируют на ухудшение качества среды на территории города. Отмечена статистически значимая отрицательная корреляционная зависимость между величиной ФА (отражающей нарушения стабильности развития) и показателями качества семян, что свидетельствует о согласованности реакций организма на загрязнение среды.

Ключевые слова: флуктуирующая асимметрия, стабильность развития, качество среды, урбанизированная территория, биотестирование, энергия прорастания, всхожесть семян.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-216-224

Введение

Город – природно-техногенная система, динамическая совокупность, составленная проживающим населением, его хозяйственной деятельностью и освоенной территорией. Городская среда отличается своеобразным изменением основных экологических факторов: ухудшением состояния городских почв, загрязнением воздуха, поверхностных и подземных вод, формированием особых микро- и мезоклиматических условий, что приводит к значительной транс-



формации окружающей среды. Микроклимат города характеризуется своими особенностями, на его формирование, помимо природных условий, оказывают влияние условия, создаваемые городской застройкой, а также функционированием автотранспорта, теплоэлектростанций, промышленных и других предприятий, т.е. города представляют концентрированные центры производства, потребления и удаления отходов и целого ряда глобальных экологических проблем [1–5].

Город Якутск – столица Республики Саха (Якутия) – расположен в Центральной Якутии на левом берегу реки Лена. Это самый крупный город, расположенный в зоне вечной мерзлоты (площадь – 122 км²). Он относится к категории крупных городов [6], его население – более 300 000, что составляет почти треть населения республики. Наиболее острыми экологическими проблемами города являются загрязнение атмосферного воздуха, поверхностных вод, почв, размещение и переработка твердых отходов и градосферно-геокриологическая обстановка. Загрязнение атмосферного воздуха г. Якутска повышенное (ИЗА > 6,32), в некоторые годы отмечалось как высокое (ИЗА от 7 до 13), что связано с повышенными концентрациями формальдегида, бенз(а)пирена и взвешенных веществ, среднегодовые концентрации этих примесей превышали ПДК в 1,1–3,2 раза. Значительный вклад в величину индекса суммарного загрязнения атмосферы (ИЗА₅=10) также вносили диоксид азота и аммиак [7]. Урбанизация территории и развитие транспортной сети в условиях севера представляют серьезную экологическую проблему. Кроме того, необходимо учитывать сложность оценки качества среды на территории города ввиду одновременного многокомпонентного загрязнения. В связи с этим мы считаем наиболее приемлемыми методы биоиндикации, которые дают представление о суммарном негативном воздействии на организм.

Одним из перспективных подходов для интегральной характеристики качества среды является оценка состояния живых организмов по показателям нарушения стабильности развития, которая характеризуется уровнем флуктуирующей асимметрии (ФА) морфологических структур [8]. Достаточно большое число работ посвящено изучению ФА у различных животных: повышение ФА может наблюдаться на фазе пика численности у животных [9]; стрессующего воздействия различного характера [10–15]. Известно, что уровень флуктуирующей

асимметрии у рыб, лягушек, а также водных и околотовных млекопитающих возрастает при повышении загрязнения водоема [15–17].

Для растений повышение уровня флуктуирующей асимметрии листа отмечено при воздействии различных биотических факторов [18–20]. В последние годы появилось много исследований, посвященных использованию феномена ФА при оценке антропогенного воздействия в городской, рекреационной среде и в окрестностях промышленных объектов [21–25].

Целью наших исследований является оценка качества среды г. Якутска по показателям нарушения стабильности развития высших растений на примере березы повислой (*Betula pendula* Roth.).

Материалы и методы

Для оценки качества среды г. Якутска материал собирался в летний период 2016 г. Обследовано 25 точек в разных районах города. Для оценки показателя флуктуирующей асимметрии использовали лист как орган, обладающий билатеральной симметрией. Согласно методике в каждой точке должно быть собрано по 100 листьев (по 10 листьев с 10 деревьев генеративного возраста), но в ряде случаев при нехватке деревьев в пункте исследования собрано меньшее число листьев. Листья собирали после полной остановки роста листьев (начиная с середины июля), с укороченных побегов равномерно по всему периметру в нижней части кроны у деревьев генеративного возраста, растущих в условиях примерно одинаковой освещенности. При этом предпочитают листья с ровной поверхностью, целыми краями и приблизительно одинаковых размеров. Листья промерялись в программе Bio, после сканирования с помощью программы HP Precision Scan на сканере Scanjet 5200 C, линейные измерения производили с точностью до 0,1 мм, угловые – до 0,1°.

Для оценки величины флуктуирующей асимметрии выбирают признаки, характеризующие общие особенности листа, удобные для учета и дающие возможность однозначной оценки [8]. В качестве интегрального показателя ФА рассматривали среднее значение показателя ФА по пяти признакам (рис. 1), по каждому признаку вычисляли среднее относительное различие, выраженное отношением разницы в промерах на правой и левой сторонах листа к их сумме. Всего промерено 2 300 листьев.

При оценке качества среды использовали балльную шкалу, предложенную В. М. Захаровым с соавторами [8], разработанную для

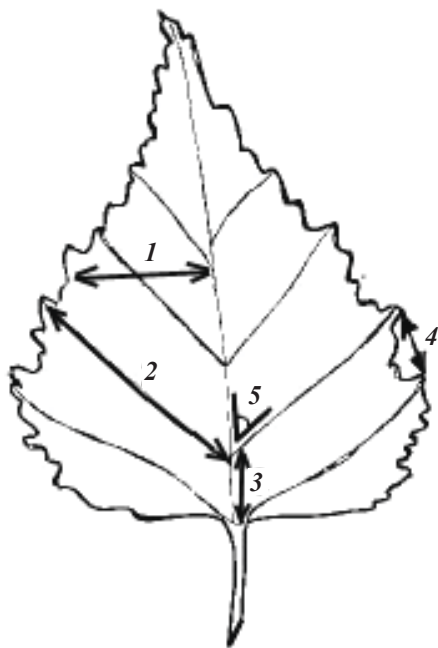


Рис. 1. Схема признаков листа березы, использованная для оценки величины флуктуирующей асимметрии: 1 – ширина полулиста; 2 – длина второй от основания листа жилки второго порядка; 3 – расстояние между основаниями первой и второй жилок второго порядка; 4 – расстояние между концами этих жилок; 5 – угол между главной жилкой и второй от основания листа жилкой второго порядка

березы повислой. По данной шкале качество среды оценивается по 5 баллам от условно нормального до критического (табл. 1).

Таблица 1

Балльная шкала оценки качества среды по показателям нарушения стабильности развития березы повислой

Показатель ФА	Состояние среды	Балл
Менее 0,040	Условно нормальное	I
0,040–0,044	Начальные, незначительные отклонения от нормы	II
0,045–0,049	Средний уровень отклонений от нормы	III
0,050–0,054	Существенные отклонения от нормы	IV
Свыше 0,055	Критическое состояние	V

Лабораторную всхожесть семян оценивали в соответствии с ГОСТ 13056.6-97 [26]. Настоящий стандарт распространяется на семена деревьев и кустарников, предназначенные для посева, и устанавливает метод определения их всхожести. Всхожесть определяют путем учета в определенный срок нормально развитых проростков, в том числе предварительного подсчета быстро и

дружно проросших семян (энергия прорастания). Статистическая обработка результатов проводилась в программах Microsoft Excel и Statistica-9, значимость различий оценивалась с применением критерия Стьюдента с поправкой Бонферони для множественных сравнений, корреляционные связи – с применением рангового коэффициента корреляции Спирмена.

Результаты и их обсуждение

В среднем за текущий год исследования величина интегрального показателя нарушения стабильности развития (среднее относительное различие между сторонами на признак) в разных точках варьировала в пределах от 0,042 до 0,057. В качестве контроля использованы данные, полученные из точки, расположенной в рекреационной зоне города, на территории Ботанического сада Института биологических проблем криолитозоны СО РАН (ИБПК). Показатель ФА в контрольной точке составил 0,042, что соответствует минимальным отклонениям от нормы. Значительное варьирование того же показателя на территории города свидетельствует о неоднородности условий среды. Ранее на основании этого мы построили карту качества среды территории г. Якутска, согласно которой наиболее существенное ухудшение здоровья среды отмечено в центре города [24]. Очевидно, что разные районы характеризуются неодинаковой благоприятностью среды для проживания, в связи с этим представляет интерес анализ качества среды в разных административных районах города.

Якутск включает 8 административных округов. **Гагаринский округ** расположен в северо-западной части и характеризуется отсутствием крупных промышленных объектов, удаленностью от центра, большой долей застройки частного сектора, а также наличием дачных построек. В последние годы идет активная застройка данного района, увеличивается транспортный поток и приток населения. В этом округе исследована одна точка, показатель ФА в которой составил 0,047, что означает средний уровень отклонений от нормы, соответствующий III баллу (табл. 2).

Промышленный округ расположен в северо-восточной части города, занимает достаточно большую площадь. Здесь локализованы наиболее крупные предприятия, такие как Якутская ГРЭС, ТЭС, ОАО «Якутский комбинат строительных материалов и конструкций», АО «Якутский хлебокомбинат», ПАО «Якутскэнерго», ООО «Якутский гормолзавод», ООО «Пушная Якутия» и АО «Водоканал». Состояние качества среды изучено



в трех точках. В одной из этих точек отмечен высокий показатель ФА, соответствующий IV баллу загрязнения (категория «сильно загрязненные районы»), а в двух наблюдался средний уровень

отклонений от нормы, что позволяет отнести их к категории «загрязненные районы». Усредненный показатель ФА по промышленному округу составил 0,048 (см. табл. 2).

Таблица 2

Оценка качества среды административных округов г. Якутска

Административный округ	Показатель ФА			Балл	Характеристика
	<i>n</i>	<i>M</i>	<i>m</i>		
Губинский	180	0,050	0,003	IV	Существенные отклонения от нормы
Октябрьский	389	0,050	0,002	IV	
Центральный	485	0,049	0,003	III	Средний уровень отклонений от нормы
Промышленный	300	0,048	0,003	III	
Сайсарский	279	0,047	0,002	III	
Строительный	301	0,047	0,002	III	
Гагаринский	100	0,047	0,002	III	
Автомобильный	160	0,047	0,002	III	Начальные, незначительные отклонения от нормы
Контроль	100	0,042	0,002	II	

Примечание. *n* – объем выборки, *M* – среднее арифметическое, *m* – ошибка.

Строительный округ расположен в западной части города. Занимает довольно большую территорию, состоит из 15 кварталов. Здесь обследовано три точки, показатель нарушения стабильности развития во всех трех точках показал средний уровень отклонений от нормы, что соответствует III баллу качества среды, а усредненный показатель ФА составил 0,047 (см. табл. 2).

Губинский округ расположен в восточной части города, с северной стороны граничит с Промышленным, а с южной – Центральным округами. По занимаемой площади является самым маленьким округом города, включает всего шесть кварталов. Качество среды оценено здесь по состоянию двух точек. По степени загрязнения занимает одно из лидирующих мест – усредненный показатель ФА составил 0,050, что относит его к категории «сильно загрязненный район» (см. табл. 2). В данном округе наблюдался максимальный показатель ФА в этом году (на перекрестке улиц Губина и Богатырева) – 0,057, это критическое значение, крайне неблагоприятные условия, когда растения находятся в сильно угнетенном состоянии.

Центральный округ занимает центральную часть города и третье место по степени загрязнения, средний показатель ФА здесь составил 0,049 (см. табл. 2). Ранее мы указывали, что основным источником загрязнения

здесь является интенсивный поток транспорта. Обследовано 5 точек, из них три характеризуются неблагоприятным состоянием (ул. Курашова – 0,055, Петра Алексева – 0,054 и Хабарова – 0,05). Качество среды в этих точках соответствует IV и V баллам.

Октябрьский округ также расположен в центральной части города и, как и Центральный округ, характеризуется высокой транспортной нагрузкой. Из обследованных четырех точек две характеризуются показателем ФА, соответствующим III баллу качества среды и две – IV баллу, а по усредненным данным этот округ занимает лидирующее положение по уровню отклонения от нормы (см. табл. 2).

Сайсарский округ расположен в юго-западной части города, здесь преобладает частный сектор застройки, отсутствуют крупные промышленные объекты. Высокие показатели ФА наблюдали на участках с некачественным дорожным покрытием и высокой пыленностью, но в целом экологическое состояние округа относительно благополучно. Судя по величине показателя ФА, одну из обследованных точек можно отнести к категории слабо загрязненных, а в двух других показатель ФА соответствует третьему баллу. Усредненный показатель качества среды по округу составил – 0,047, что позволяет отнести его к категории загрязненных районов (см. табл. 2).



Автодорожный округ расположен в юго-восточной части города, является одним из крупных округов. Здесь расположены такие источники загрязнения среды, как ОАО «Домостроительный комбинат», оптовые продовольственные базы и АЗС. В двух исследованных точках качество среды оценивается III баллом; усредненный показатель ФА составил 0,047 (см. табл. 2).

Таким образом, по усредненным данным качество среды на территории всех административных округов г. Якутска неблагоприятно и оценивается III–IV баллами, т.е. загрязненные и сильно загрязненные районы, при этом надо отметить, что различия с контрольным биотопом достигают статистически значимого уровня только начиная с уровня ФА выше 0,048, т.е. для четырех районов города – Губинского, Октябрьского, Центрального и Промышленного округов.

Качество семян оценивали в 21 точке, где произрастают березы среднего генеративного возраста. Энергия прорастания (ЭП) варьировала от 13 до 59 %, всхожесть – от 12 до 60%. На-

меньшие показатели ЭП и всхожести (< 20%) наблюдаются в трех исследованных точках: ул. Петра Алексеева, Курашова и Хатынг-Юряхское шоссе, а наиболее высокие показатели (40–60 %) наблюдаются в 5 исследованных точках: ул. Дзержинского, Автострада 50 лет Октября, Кальвица и в районе Гимейн (рис. 2). В целом можно отметить, что в большинстве исследованных точек наблюдаются низкие показатели энергии прорастания и всхожести семян. Оба показателя статистически значимо коррелируют между собой (ранговый коэффициент корреляции Спирмена $r = 0,99, p < 0,01$). Для обоих показателей выявлена отрицательная корреляционная связь умеренной силы с показателем ФА (коэффициент Спирмена $r = -0,44, p < 0,05$), что свидетельствует о согласованности реакций организма на загрязнение среды. При сопоставлении усредненных данных по округам согласованность реакций выражена еще более ярко – чем выше балльный показатель ФА березы повислой, тем ниже качество семян (рис. 3).

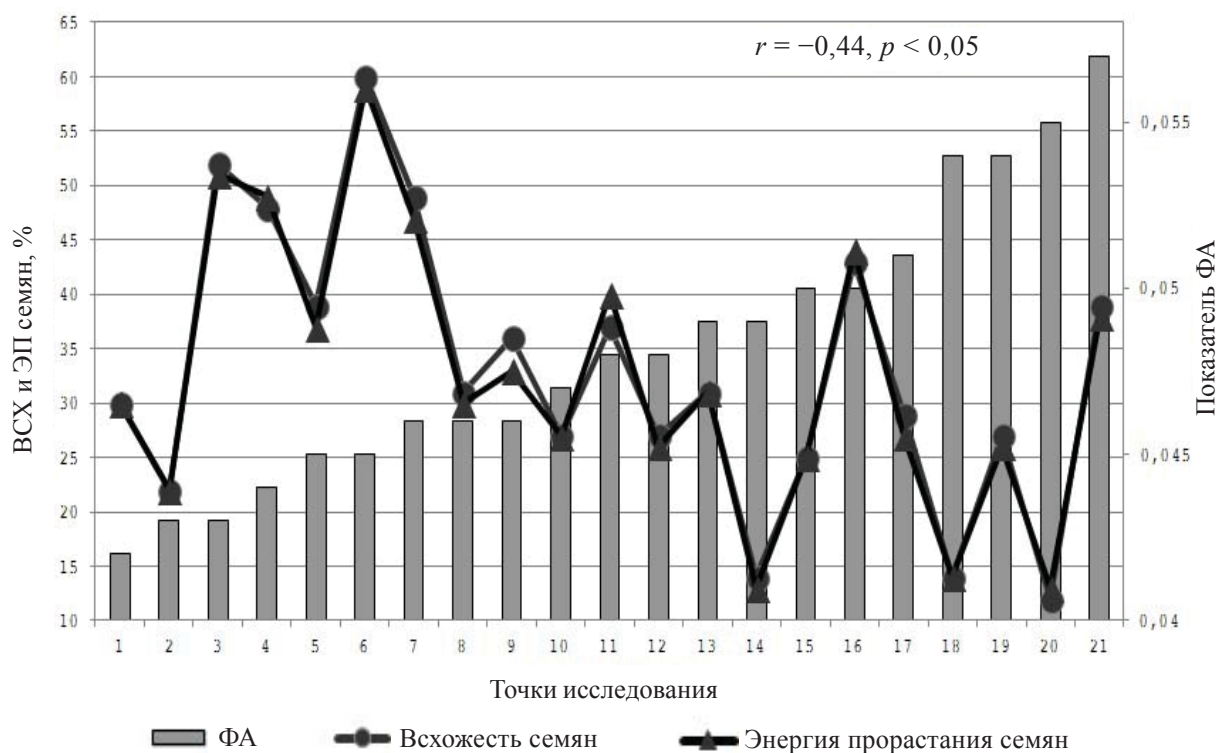


Рис. 2. Корреляционная зависимость между показателем ФА, энергией прорастания и всхожестью семян березы повислой: ВСХ – всхожесть семян, ЭП – энергия прорастания семян, ФА – флуктуирующая асимметрия, r – ранговый коэффициент корреляции Спирмена; 1 – ул. Пояркова, 2 – пр. Ленина, 3 – ул. Дзержинского, 4 – Гимейн, 5 – ул. Горького, 6 – ул. Кальвица, 7 – ул. Дзержинского (ЯКСМК), 8 – Покровский тракт, 4км, 9 – пр. Ленина, 39, 10 – ул. Октябрьская, 11 – Покровский тракт, 7 км, 12 – ул. 50 лет Советской Армии, 13 – мкрн Птицефабрика, 14 – Хатынг-Юряхское шоссе, 15 – ул. Хабарова, 16 – ул. Автострада 50 лет Октября, 17 – ул. Кулаковского, 18 – ул. П. Алексеева, 19 – ул. Ойунского, 20 – ул. Курашова, 21 – ул. Губина

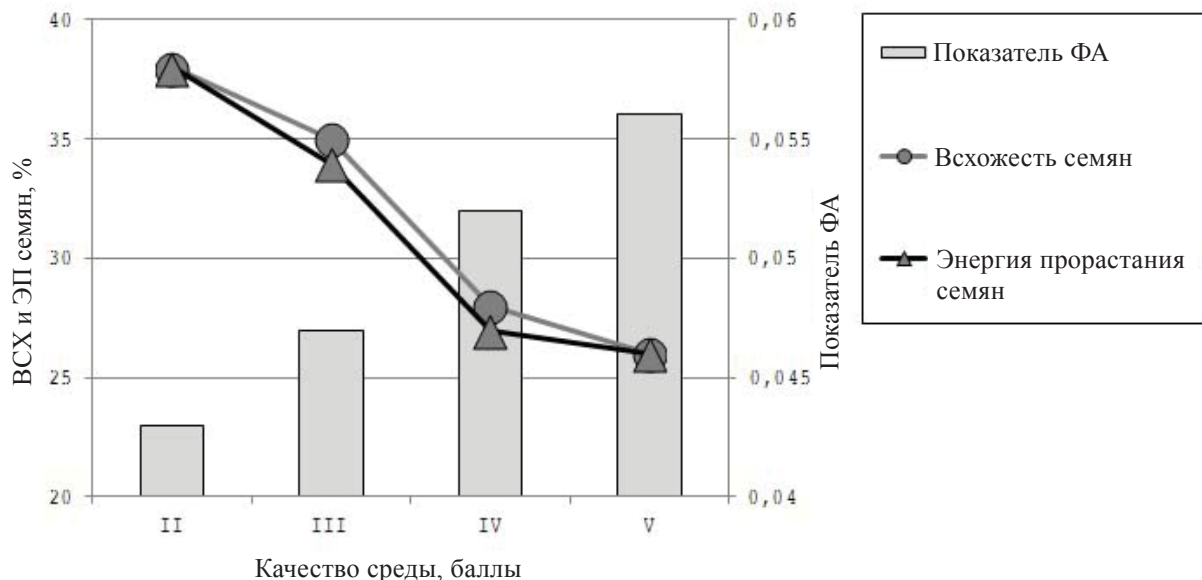


Рис. 3. Сопоставление балльной шкалы ФА, энергии прорастания и всхожести семян березы повислой: ВСХ – всхожесть семян, ЭП – энергия прорастания семян, ФА – флуктуирующая асимметрия

Для выявления влияния загрязнителей на исследуемые показатели березы повислой нами проведено сравнение наших данных с данными ФГБУ «Якутское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды» по содержанию основных загрязнителей в атмосферном воздухе на территории города. На территории г. Якутска наблюдения проводятся на трех стационарных постах Государственной службы наблюдений за состоянием окружающей среды (ГСН). Проанализировано содержание девяти загрязняющих веществ в атмосфере: взвешенные вещества, диоксид серы, оксид углерода, диоксид азота, оксид азота, сероводород, аммиак, формальдегид, бензапирен.

По трем основным загрязняющим веществам (взвешенные вещества, оксид углерода, диоксид азота) отмечена тенденция взаимосвязи с показателем ФА, всхожестью, энергией прорастания семян, однако небольшой ряд наблюдений не дает возможности говорить о наличии корреляционной зависимости (табл. 3). Однако если привлечь анализ данных за предыдущие годы, можно получить достаточно убедительные данные, отражающие зависимость стабильности развития березы повислой от загрязнения воздуха взвешенными веществами (пылью), по крайней мере, в центра города (рис. 4), причем эта зависимость статистически значима (коэффициент Спирмена $r = 0,71, p < 0,05$).

Таблица 3

Сравнение показателя ФА, всхожести и энергии прорастания березы повислой с атмосферным загрязнением на территории г. Якутска в 2016 г.

Посты ЯУГМС	Содержание загрязнителей в атмосферном воздухе, мг/кг			Показатель ФА	Качество семян	
	Взвешенные вещества	CO	NO ₂		Энергия прорастания, %, 7-е сутки	Всхожесть, %, 15-е сутки
№ 1	0,155	1,3	0,016	0,044	49	48
№ 3	0,172	1,4	0,019	0,045	59	60
№ 15	0,207	1,5	0,026	0,048	24	24

Примечание. Посты ЯУГМС: № 1 – район Гимеин, № 15 – пл. Ленина, № 3 – ул. Кальвица.

Кроме того, при сборе материала нами визуально оценивались качество дорожного покрытия и запыленность местности по 3-балльной

шкале (запыление сильное, среднее, слабое). Отмечены положительные корреляционные связи умеренной силы для показателя ФА и запылен-

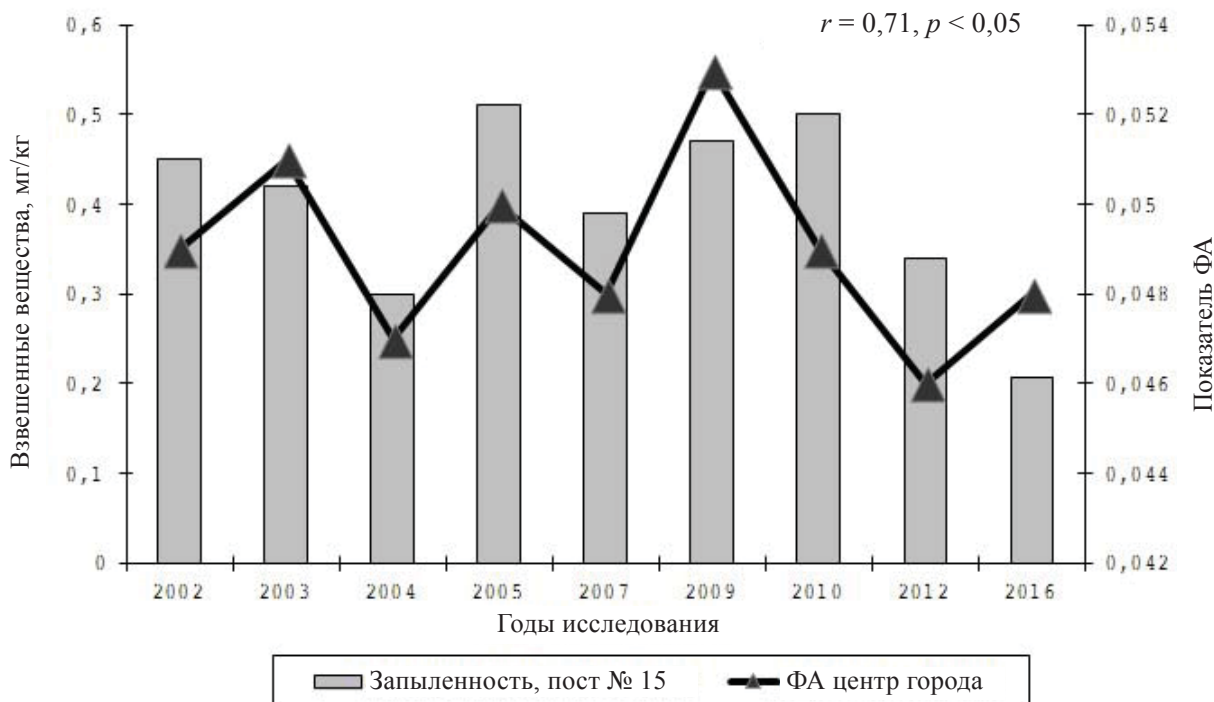


Рис. 4. Изменения запыленности и показателя ФА березы повислой в центре г. Якутска: пост ЯУГМС № 15 – пл. Ленина, ФА – флуктуирующая асимметрия, r – ранговый коэффициент корреляции Спирмена

ности (ранговый коэффициент корреляции Спирмена 0,51, $p < 0,05$), тогда как для всхожести и энергии прорастания семян отмечены слабые отрицательные корреляционные связи с запыленностью, не достигающие статистически значимого уровня.

Заключение

Таким образом, нами отмечено существенное изменение состояния древесных растений на территории г. Якутска по сравнению с рекреационной зоной. На территории города в большинстве точек отмечен повышенный уровень ФА листа и низкий уровень качества семян березы повислой. Наиболее резкими нарушениями стабильности развития характеризуются березы, произрастающие в центральной части города (Центральный, Октябрьский и Губинский округа), где отмечена наиболее высокая транспортная нагрузка. Судя по величине показателя ФА, состояние древесных растений в этих округах можно оценить как критическое, а состояние среды – как неудовлетворительное, относящее их к категории сильно загрязненных районов. Такие же высокие показатели ФА наблюдаются в Промышленном округе, где сосредоточено много промышленных предприятий и разрешено движение большегрузного транспорта. Несколько лучше состояние среды в Строительном, Сай-

сарском, Автодорожном и Гагаринском округах. На окраинах и в рекреационной зоне города его можно оценить как благополучное. Наименьший уровень асимметрии был выявлен в точках, находящихся на удалении от проезжей части дорог и центра города. Отмечена зависимость показателя ФА от запыленности местности, т.е. важную роль в ухудшении качества среды играет качество дорожного покрытия и благоустройство города.

Два показателя качества семян – всхожесть и энергия прорастания – также реагируют на ухудшение качества среды на территории города и характеризуются отрицательной корреляцией с показателем ФА, что свидетельствует о согласованности реакций организма на загрязнение среды.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госзадания Института биологических проблем криолитозоны СО РАН (№ АААА-А17-117020110058-4).

Список литературы

1. Басыйров А. М. Экология города : учеб.-метод. руководство. Казань : КФУ, 2013. 96 с.
2. Бухарина И. Л., Журавлева А. Н., Большова О. Г. Городские насаждения : экологический аспект. Ижевск : Изд-во «Удмуртский университет», 2012. 206 с.



3. Экология города : учеб. пособие / под ред. В. В. Денисова. М. : ИКЦ «Март»; Ростов н/Д : ИЦ «Март», 2008. 832 с.
4. McDonnell M. J., MacGregor-Fors I. The ecological future of cities // Science. 2016. Vol. 352. P. 936–938.
5. Grimm N. B., Faeth S. H., Golubiewski N. E., Redman Ch. L., Wu J., Bai X., Briggs J. M. Global Change and the Ecology of Cities // Science. 2008. Vol. 319. P. 756–760.
6. Города России. URL: <http://города-россия.рф/> (дата обращения: 10.04.2016).
7. Государственный доклад о состоянии и охране окружающей среды Республики Саха (Якутия) в 2015 г. Якутск, 2016. 534 с.
8. Захаров В. М., Баранов А. С., Борисов В. И., Валецкий А. В., Кряжева Н. Г., Чистякова Е. К., Чубинишвили А. Т. Здоровье среды : методика оценки. М. : Центр экологической политики России, 2000. 66 с.
9. Захаров В. М., Шефтель Б. М., Александров Д. Ю. Нарушение стабильности развития на фазе пика численности в популяциях млекопитающих // Докл. АН СССР. 1984. Т. 245, № 13. С. 761–764.
10. Cánovas M., Mentaberre G., Tvarijonaviciute A., Casas-Díaz E., Navarro-González N., Lavín S., Sorriquer R., González-Candela M., Serrano E. Fluctuating asymmetry as a proxy for oxidative stress in wild boar // Mammalian Biology – Zeitschrift für Säugetierkunde. 2015. № 80. P. 285–289.
11. Eterovick P. C., Sloss B. L., Scalzo José A. M., Alford R. A. Isolated frogs in a crowded world: Effects of human-caused habitat loss on frog heterozygosity and fluctuating asymmetry // Biological Conservation. 2016. № 195. P. 52–59.
12. Leary R. F., Allendorf F. W. Fluctuating asymmetry as an indicator stress. Chance use in protect nature // Acta Zool. Fenica. 1989. Vol. 4. P. 214–217.
13. Palmer R. A., Strobeck C. Fluctuating asymmetry : a measurement, analysis, patterns // Ann. Rev. in Ecol. and Syst. 1986. Vol. 17. P. 391–421.
14. Valetsky A. V., Dmitrieva I. L., Krushinskaya N. L., Zakharov V. M. Social Stress Impact on Developmental Stability of Laboratory Rat *Rattus Norvegicus* // Acta Theriol. 1997. № 4. P. 27–32.
15. Zakharov V. M., Valetsky A. V., Yablokov A. V. Dynamics of developmental stability of seals and pollution in the Baltic sea // Acta Theriol. 1997. № 4. P. 9–16.
16. Чубинишвили А. Т. Гомеостаз развития в популяциях озерной лягушки (*Rana ridibunda* Pall.), обитающих в условиях химического загрязнения в районе Средней Волги // Экология. 1998. № 1. С. 71–74.
17. Lajus D., Yurtseva A., Birch G., Booth D. J. Fluctuating asymmetry as a pollution monitor : The Australian estuarine smooth toadfish *Tetractenos glaber* (Teleostei : Tetraodontidae) // Marine Pollution Bulletin. 2015. № 101. P. 758–767.
18. Cuevas-Reyes P., Wilson Fernandes G., González-Rodríguez A., Pimenta M. Effects of generalist and specialist parasitic plants (Loranthaceae) on the fluctuating asymmetry patterns of ruprestrian host plants // Bas. and Appl. Ecol. 2011. Vol. 12, iss. 5. P. 449–455.
19. Martel J., Lempa K., Haukioja E. Effect of Stress and Rapid Growth on Fluctuating Asymmetry and Insect Damage in Birch Leaves // OIKOS. 1999. Vol. 86. P. 208–216.
20. Zvereva L., Kozlov M., Niemela P., Haukioja E. Delayed Induced Resistance and Increase in Leaf Fluctuating Asymmetry as Responses of *Salix borealis* to Insect Herbivory // Oecologia. 1997. Vol. 109. P. 368–373.
21. Блащинская О. Н., Забуга Г. А. Исследования флуктуирующей асимметрии листьев березы повислой урботерритории г. Ангарска // Науч. альманах. 2016. № 7. С. 43–46.
22. Луцкан Е. Н., Шадрина Е. Г. Биоиндикационная оценка состояния окружающей среды города Алдана на основе анализа флуктуирующей асимметрии березы плосколистной // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2013. № 8-2. С. 139–142.
23. Рунова Е. М., Гнаткович П. С. Экологическая оценка рекреационных зон города Братска методом флуктуирующей асимметрии березы повислой // Фундаментальные исследования. 2013. № 11-2. С. 223–227.
24. Солдатова В. Ю., Шадрина Е. Г. Оценка качества среды территории г. Якутска по показателю нарушения стабильности развития березы плосколистной (*Betula platyphylla* Sukacz.). Якутск : Изд. дом СВФУ, 2016. 112 с.
25. Wuyts K., Wuyts K., Dongen S., Baeten L., Kardel F., Verheyen K., Samson R. The effect of air pollution and other environmental stressors on leaf fluctuating asymmetry and specific leaf area of *Salix alba* L. // Environ. Poll. 2011. Vol. 159, iss. 10. P. 2405–2411.
26. ГОСТ 13056.6-97. Семена деревьев и кустарников. Метод определения всхожести. М. : ИПК Изд-во стандартов, 1998. 8 с.

Bioreindication of Environmental Quality of the Yakutsk City Administrative Districts on the Basis of Leaf Fluctuating Asymmetry and Seed Quality of the Silver Birch *Betula pendula* Roth.

V. Yu. Soldatova, E. G. Shadrina, D. N. Novgorodova

Viktoria Yu. Soldatova, ORCID 0000-0003-4777-0072, North-Eastern Federal University, 58 Belinsky Str., Yakutsk, Republic of Sakha (Yakutia), Russia, 677027, solvik75@mail.ru

Elena G. Shadrina, ORCID 0000-0002-9660-0072, Institute of Biological Problems of Cryolithozone, SB RAS, 41, Lenin Ave., Yakutsk, Russia, 677890, e-shadrina@yandex.ru

Daria N. Novgorodova, ORCID 0000-0002-6431-3781, North-Eastern Federal University, 58 Belinsky Str., Yakutsk, Republic of Sakha (Yakutia), Russia, 677027, dashanovg_9696@mail.ru



The environmental quality in the territory of Yakutsk city has been assessed by the leaf fluctuating asymmetry (FA) and seed quality (germinating capacity and germination energy) of the silver birch *Betula pendula* Roth. A total of 2,300 birch leaves were collected at 25 sites in vicinity of roadways and 21 samples of seeds were collected in the same sites. FA level at different sites varied within 0.042–0.057, which implies that the environmental quality varied from relatively normal to critical. The most problem-free condition of the trees was found in the control site at the Botanical garden. The analysis of the administrative districts has shown that the most problem FA levels are typical for the trees from the central part of the city, namely Central, Otyabrskiy and Gubinskiy districts, where the greatest traffic load is observed. In the Industrial district environmental quality also was poor. Seed quality was evaluated in terms of germinating capacity and germination energy, both

parameters react to the deterioration of environmental quality in the city. There was a statistically significant negative correlation between FA value (which reflects developmental stability) and the indicators of seed quality; this fact indicates the consistency of the organism reactions to the environmental pollution.

Key words: fluctuating asymmetry, developmental stability, environmental quality, urban areas, bio assay, germination energy, seed germination.

Acknowledgements: *The investigation was conducted as a part of the basic assignment of Institute of Biological Problems of the Cryolithozone of the Siberian Branch of RAS, project's registration number AAAA-A17-117020110058-4.*

Образец для цитирования:

Солдатова В. Ю., Шадрина Е. Г., Новгородова Д. Н. Биоиндикационная оценка качества среды административных округов г. Якутска по показателям флуктуирующей асимметрии и качества семян берёзы повислой *Betula pendula* Roth. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 216-224. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-216-224.

Cite this article as:

Soldatova V. Yu., Shadrina E. G., Novgorodova D. N. Bioindication of Environmental Quality of the Yakutsk City Administrative Districts on the Basis of Leaf Fluctuating Asymmetry and Seed Quality of the Silver Birch *Betula pendula* Roth. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 216–224 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-216-224.



УДК 574.21:581.526.325.2

ФИТОПЛАНКТОН КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДОЕМА (НА ПРИМЕРЕ ОЗЕРА БАРСКОЕ, ПСКОВСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Т. В. Дрозденко

Дрозденко Татьяна Викторовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии растений, Псковский государственный университет, tboichuk@mail.ru

Для оценки экологического состояния водоемов широко используют показатели развития фитопланктона. В статье рассматривается применение микроводорослей в оценке качества воды на примере озера Барское. Сбор и обработка гидробиологического материала проводились в осенний период 2016 г. стандартными методами. Фитопланктон представлен 76 таксонами рангом ниже рода, относящимися к 7 отделам: *Chlorophyta* (30), *Bacillariophyta* (16), *Cyanophyta*/Суанопрокариоты (12), *Euglenophyta* (7), *Chrysophyta* (5), *Cryptophyta* (3), *Dinophyta* (3). Основу фитопланктона составляет зелено-диатомовый комплекс с присутствием цианопрокариот. Оценены количественные показатели развития осеннего фитопланктона. Согласно данным максимальные значения численности принадлежат представителям отдела *Суанопрокариоты*. Среди них выделены следующие доминанты: *Aphanocapsa delicatissima* West et West, *Snowella lacustris* (Chod.) Kom. et Hind., *Aphanothece* sp., *Mycrocystis pulverea* (Wood.) Forti emend. Elenk., *Mycrocystis aeruginosa* (Kütz.) Kütz. С помощью индекса Шеннона изучено информационное разнообразие фитопланктонных сообществ озера Барское, которое показало их среднюю сложность структуры. Дана эколого-географическая характеристика фитопланктона, согласно которой в озере преобладают широко распространенные, пресноводные, планктонные виды, предпочитающие нейтральную реакцию среды. Проведенный сапробиологический анализ показал, что воды озера Барское соответствуют III классу качества и β -мезосапробной зоне самоочищения.

Ключевые слова: экологический мониторинг, биоиндикация, альгофлора, фитопланктон, таксономический состав, эколого-географическая характеристика, сапробность, озеро Барское, Псковская область.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-225-231

Одной из самых острых и актуальных проблем XXI в. является проблема состояния водных объектов. В результате мощнейшего антропогенного пресса на водоемы в водных экосистемах нарушается исторически сложившееся равновесие и тем самым ухудшается качество воды [1].

Важным элементом системы контроля загрязнения водной среды являются гидробиологические показатели. Контроль окружающей природной среды по гидробиологическим показателям является высоко приоритетным также с точки зрения обеспечения возможности прямой

оценки состояния водных экологических систем, испытывающих вредное влияние антропогенных факторов [2].

Для оценки экологического состояния водоемов широко используют показатели развития фитопланктона, что обусловлено его положением автотрофного продуцента в основании экологической пирамиды. Микроводоросли первыми вступают в контакт с загрязнениями, поэтому их считают хорошими биологическими индикаторами качества воды в водоемах разных типов [3]. Подобные работы имеют высокую практическую значимость, поскольку позволяют не только установить экологическое состояние водоемов, но и разработать методические рекомендации по его улучшению и стабилизации.

Изучение фитопланктона особенно важно при определении трофического статуса водных экосистем. Озера как естественные водоемы играют важную роль в природе и являются уникальными объектами для исследования состояния окружающей среды.

В настоящее время особую актуальность приобретают региональные альгофлористические исследования, способствующие процессу изучения общего видового разнообразия флоры водорослей. Проблема изучения и сохранения видов, находящихся на грани исчезновения, охватывает практически все группы живых существ, включая и водоросли [4].

Обобщение и анализ полученных при исследовании данных позволяют выявить особенности экологии и распространения отдельных видов и групп в пределах региона. Важное место занимают альгофлористические исследования и в плане проведения регионального экологического мониторинга.

Озеро Барское расположено в Струго-Красненском районе Псковской области, имеет площадь 56 га и среднюю глубину 2,5 м. Озеро является глухим, с сильно изрезанными высокими берегами, неровным илистым дном. Общая зарастаемость макрофитами не превышает 8 %. Здесь встречается *Phragmites communis* Trin., *Nuphar luteum* (L.) Smith., *Nuphar pumila* (Timm) DC., *Potamogeton natans* L. В зоне прибрежных





мелководий водоема произрастает редкий макрофит, занесенный в Красные книги России и Псковской области, – *Lobelia dortmanna* L. [5]. Поэтому необходимо регулярно оценивать экологическое состояние озера, чтобы не допустить необратимых процессов в водоеме.

Цель работы – изучить современное состояние фитопланктона озера Барское и дать оценку качества воды по показателям его развития.

Материалы и методы

Сбор фитопланктона проводили в осенний период 2016 г. Пробы отбирали пластиковым пробоотборником объемом 0,5 л в 3 местах озера

(у берегов и в центре) (рис. 1) и фиксировали 40%-ным формалином до слабого запаха. Обработку гидробиологического материала проводили по стандартной методике [6, 7]. После концентрации осадочным методом фитопланктон просчитывали в камере Нажотта объемом 0,05 см³. Все организмы по возможности определяли до вида с использованием микроскопа Carl Zeiss Axio Lab. A1 с помощью как отечественных [8–12], так и зарубежных определителей [13–15]. При выделении и расположении отделов водорослей использовали систему, принятую в справочнике «Водоросли» [16]. Названия видов даны с учетом современных номенклатурных ревизий.



Рис. 1. Карта озера Барское (1, 2, 3 – станции отбора проб)

При исследовании количественных проб фитопланктона проводили пересчет численности на 1 л воды по общепринятой формуле [7].

Для изучения информационного разнообразия фитопланктонных сообществ озера Барское использовали индекс Шеннона [17].

Для выделения экологических групп и уточнения эколого-географических характеристик водорослей использовали определители и данные из ряда монографий [18, 19]. Индекс сапробности рассчитывали по методу Пантле–Букка в модификации Сладечека [20].

Результаты и их обсуждение

В осеннем фитопланктоне озера Барское выявлено 76 таксонов рангом ниже рода из 7 отделов, 12 классов, 18 порядков, 32 семейств и 55 родов (табл. 1).

По числу видов доминирующее положение занимал отдел Chlorophyta, в состав которого входило 39,5 % от общего числа видов. Самыми богатыми были семейства Oocystaceae Bohlin и Scenedesmaceae Oltm., включающие по 7 видов.

Далее следовали отделы Bacillariophyta и Cyanoprokaryota, содержащие 21,1 и 15,8%



Таблица 1

Таксономический состав фитопланктона Барского озера, октябрь 2016

Отдел	Число					% от общего числа
	классов	порядков	семейств	родов	видов	
Chlorophyta	3	5	11	22	30	39,5
Bacillariophyta	2	5	10	14	16	21,1
Суанопрокариота	2	3	5	8	12	15,8
Euglenophyta	1	1	1	3	7	9,2
Chrysophyta	2	2	2	4	5	6,6
Сруптофита	1	1	1	2	3	3,9
Dinophyta	1	1	2	2	3	3,9
Итого	12	18	32	55	76	100

микроводорослей от общей численности соответственно. По числу видов отличались семейства *Fragillariaceae* Grev. из диатомей (3 вида) и *Merismopediaceae* Elenk. из цианопрокариот (4 вида). Преобладание данных отделов характерно для водоемов Северо-Западного региона [21].

На долю отделов *Euglenophyta* и *Chrysophyta* приходилось 9,2 и 6,6% от общего числа видов соответственно. Отделы *Сруптофита* и *Dinophyta* отличались меньшим видовым богатством и содержали по 3 вида каждый.

Наибольшее число таксонов микроводорослей рангом ниже рода отмечено в середине озера (ст. 2) – 54 таксона (71,1% от общего числа видов), а наименьшее – на станции 1 – 48 (63,2%).

На станции 3 обнаружен 51 таксон микроводорослей (67,1%).

Показатели численности осеннего фитопланктона озера Барское изменялись в широком диапазоне в зависимости от места отбора пробы: от 402,4 тыс. кл/л (станция 1) до 1,7 млн кл/л (станция 3). В среднем в осенний период количество фитопланктона составило 968,5 тыс. кл/л (табл. 2). Данные колебания численности могут быть связаны с тем, что в октябре 2016 г. в районе исследования преобладали ветра северо-западного направления, что повлекло за собой сгон вод к юго-восточной части озера, чем и объясняется большое количество микроводорослей на станции отбора проб 3.

Таблица 2

Численность осеннего фитопланктона озера Барское, октябрь 2016 г.

Отделы	Численность, тыс. кл/л			
	Станции отбора проб			Среднее
	1	2	3	
Суанопрокариота	252,8	604,8	1592,8	816,8 ± 401,1
Euglenophyta	6,4	14,4	6,4	9,1 ± 2,7
Chrysophyta	4,8	3,2	0,8	2,9 ± 1,2
Bacillariophyta	37,6	62,4	53,6	51,2 ± 7,3
Dinophyta	4,8	12	7,2	8 ± 2,1
Сруптофита	6,4	3,2	0,8	3,5 ± 1,6
Chlorophyta	61,6	64,8	40,8	55,7 ± 7,5
Мелкие жгутиковые	28	21,6	14,4	21,3 ± 3,9
Итого	402,4	786,4	1716,8	968,5 ± 390,2

Максимальные значения численности принадлежат представителям отдела *Суанопрокариота* – от 252,8 тыс. кл/л на ст. 1 до 1592,8 тыс. кл/л на ст. 3 ($N_{cp} = 816,8$ тыс. кл/л). Среди них выделены явные

доминанты: *Aphanocapsa delicatissima* West et West, *Snowella lacustris* (Chod.) Kom. et Hind., *Aphanothece* sp., *Mycrocystis pulvereae* (Wood.) Forti emend. Elenk., *Mycrocystis aeruginosa* (Kütz.) Kütz. (табл. 3).



Таблица 3

Виды-доминанты осеннего фитопланктона озера Барское, октябрь 2016 г.

Станция отбора проб	Вид	Численность, тыс. кл/л	% от общей численности
3	<i>Aphanocapsa delicatissima</i>	624	36,3
	<i>Aphanothece sp.</i>	384	22,4
	<i>Snowella lacustris</i>	336	19,6
2	<i>Snowella lacustris</i>	232	29,5
	<i>Aphanocapsa delicatissima</i>	200	25,4
	<i>Myrocystis pulverea</i>	80	10,2
1	<i>Aphanothece sp.</i>	96	23,9
	<i>Myrocystis pulverea</i>	48	11,9
	<i>Aphanocapsa delicatissima</i>	40	10
	<i>Myrocystis aeruginosa</i>	40	10

На втором месте по количественным показателям был отдел Chlorophyta. Численность зеленых водорослей изменялась от 40,8 тыс. кл/л на станции 3 до 60,8 тыс. кл/л в середине озера – станции 2 ($N_{cp} = 55,7$ тыс. кл/л).

Численность диатомовых водорослей варьировала в пределах 242 тыс. кл/л – 3,2 млн кл/л ($N_{cp} = 1,2$ млн кл/л).

На остальные отделы приходился меньший процент численности микроводорослей (см. табл. 2).

Согласно неопубликованным данным исследований 1988 г. в озере Барское было обнаружено всего 36 видов микроводорослей из 6 отделов. Представители отдела Cryptophyta отсутствовали. Доминировал по числу видов отдел Bacillariophyta (36,1%), на втором месте разместились Chlorophyta и Cyanoprokaryota, содержащие по 22,2 % от общего числа видов микроводорослей. Исходя из данных почти за 20 лет видовое богатство альгофлоры озера Барское увеличилось более чем в 2 раза. В сентябре 1988 г. численность микроводорослей составляла 560,0 тыс. кл/л, что практически в 2 раза меньше, чем в осенний период 2016 г. Преобладали по численности диатомовые водоросли из рода *Melosira* Ag.

Оценка α -разнообразия фитопланктонных сообществ озера Барское показала, что максимальным значением индекса Шеннона характеризуется станция 1 ($H = 2,81$), что указывает на наибольшую выравненность сообществ микроводорослей в данной точке исследования. Наименьшее значение индекса отмечено на станции 3 ($H = 2,12$). В середине

озера (станция 2) значение индекса Шеннона составило 2,43. В целом значения индексов Шеннона указывают на среднюю сложность структуры фитопланктонных сообществ озера Барское.

Эколого-географический анализ показал, что по отношению к местообитанию большинство микроводорослей озера Барское являются истинно планктонными (57,9% от общего числа видов) (табл. 4). На планктонно-бентосные формы приходится 33,0%, на бентосные формы и обитателей обрастаний – 5,4 и 2,6% соответственно. Меньший процент составляют литоральные водоросли (1,3%).

По отношению к солёности в Барском озере доминируют индифференты (46,1%), на втором месте находятся галофилы (9,2%). В меньшем количестве содержатся галофобы и олигогалофобы. Данных по этому показателю нет у 40,8% водорослей.

По отношению к показателю pH в фитопланктоне исследуемого озера половина представителей данных не имеют. На группу индифферентов приходится 30,3%, алкалофилов – 13,0%, ацидофилов – 5,4% микроводорослей. Невелика группа алкалобионтов – 1,3%.

По географическому распространению больше половины микроводорослей являются космополитами (60,5%). На долю бореальных и голарктических видов приходится соответственно 3,9 и 2,6%. Данных нет у 33,0% встреченных видов (см. табл. 4).

Согласно сапробиологическому анализу в фитопланктоне Барского озера обнаружено 48 видов-индикаторов сапробиальности, из которых



Таблица 4

Эколого-географическая характеристика фитопланктона озера Барское, октябрь 2016 г.

Показатели	Число видов	% от общего числа видов
Местообитание		
Планктонные	44	57,9
Бентосные	4	5,4
Планктонно-бентосные	25	33,0
Обитатели обрастаний	2	2,6
Литоральные	1	1,3
Галобность		
Индифференты	35	46,1
Галофилы	7	9,2
Галофобы	1	1,3
Олигогалофы	2	2,6
Нет данных	31	40,8
Отношение к рН		
Ацидофилы	4	5,4
Индифференты	23	30,3
Алкалибионты	1	1,3
Алкалифилы	10	13,0
Нет данных	38	50,0
Распространение		
Космополиты	46	60,5
Бореальные	3	3,9
Голарктические	2	2,6
Нет данных	25	33,0

большую часть составляют бета-мезосапробы (45,8 %). На долю микроводорослей, предпочитающих чистые воды, приходится 31,2 %, а

на долю фитопланктонов, предпочитающих загрязненные воды, – 10,5 % (рис. 2). Индекс сапробности по Пантле–Букку равен 1,93.

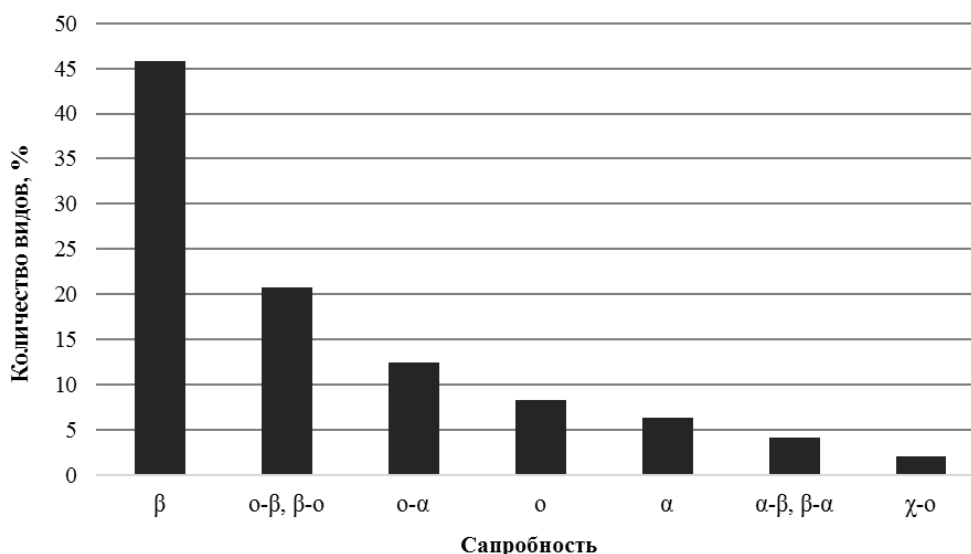


Рис. 2. Сапробиологическая структура фитопланктона озера Барское, осень 2016 г.



Таким образом, полученные данные позволяют судить о том, что альгофлора озера Барское в осенний период 2016 г. характеризуется как зелено-диатомовая с присутствием цианопрокариот. Преобладают широко распространенные, пресноводные планктонные виды, предпочитающие нейтральную реакцию среды. Воды озера Барское соответствуют III классу качества (удовлетворительной чистоты) и β -мезосапробной зоне самоочищения.

Список литературы

1. Чуйков Ю. С., Бухарицин П. И., Киселева Л. А., Фильчаков В. А., Сапрыкин В. Н., Лабунская Е. Н. Гидролого-гидробиологический режим нижней Волги // Экология Астраханской области. 1996. Вып. 4. 253 с.
2. Методы оценки качества вод по гидробиологическим показателям : учеб.-метод. разработка по курсу «Гидробиология» / сост. О. Ю. Деревенская. Казань : КФУ, 2015. 44 с.
3. Абакумов В. А. Контроль качества вод по гидробиологическим показателям в системе гидрометеорологической службы СССР // Научные основы контроля качества поверхностных вод по гидробиологическим показателям : тр. сов.-англ. семинара. Л. : Гидрометеоиздат, 1977. С. 93–99.
4. Шкундина Ф. Б. Биосфера и человечество : учеб. пособие. Уфа : РИО БашГУ, 2002. 96 с.
5. Статистическо-географический словарь Струго-Красненского района Псковской области / авт.-сост. : А. Н. Ефимов, А. И. Федоров. Струги Красные, 2015. 440 с.
6. Масюк Н. П., Радченко М. И. Методы сбора и изучения водорослей // Водоросли : справочник / отв. ред. С. П. Вассер. Киев : Наук. думка, 1989. С. 170–188.
7. Садчиков А. П. Методы изучения пресноводного фитопланктона : метод. руководство. М. : Университет и школа, 2003. 157 с.
8. Голлербах М. М., Косинская Е. К., Полянский В. И. Синезеленые водоросли // Определитель пресноводных водорослей СССР / отв. ред. М. М. Голлербах. М. : Сов. наука, 1953. Вып. 2. 650 с.
9. Дедусенко-Щеголева Н. Т., Матвиенко А. М., Шкорбатов Л. А. Зеленые водоросли. Класс Вольвоксовые. Chlorophyta : Volvocineae // Определитель пресноводных водорослей СССР / отв. ред. М. М. Голлербах. М. ; Л. : Сов. наука, 1957. Вып. 8. 223 с.
10. Дедусенко-Щеголева Н. Т., Голлербах М. М. Желтозеленые водоросли // Определитель пресноводных водорослей СССР. М. ; Л. : Наука, 1962. Вып. 5. 272 с.
11. Забелина М. М., Киселев И. А., Прошкина-Лавренко А. И., Шешукова В. С. Диатомовые водоросли // Определитель пресноводных водорослей СССР / отв. ред. М. М. Голлербах. М. : Наука, 1951. Вып. 4. 620 с.
12. Матвиенко А. М. Золотистые водоросли // Определитель пресноводных водорослей СССР / отв. ред. М. М. Голлербах. М. : Сов. наука, 1954. Вып. 3. 188 с.
13. Царенко П. М. Краткий определитель хлорококковых водорослей Украинской ССР / отв. ред. Г. М. Паламарь-Мордвинцева ; АН УССР. Ин-т ботаники им. Н. Г. Холодного. Киев : Наук. думка, 1990. 208 с.
14. Komarek J., Anagnostidis K. Cyanoprokaryota. Teil 1 : Chroococcales // Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bd. 19/1. Jena ; Stuttgart ; Lübeck : Ulm., 1998. 548 p.
15. Komarek J., Anagnostidis K. Cyanoprokaryota. Teil 2 : Oscillatoriales // Süßwasserflora von Mitteleuropa. Bd. 19/2. München, 2005. 759 p.
16. Вассер С. П., Кондратьева Н. В., Масюк Н. П., Паламарь-Мордвинцева Г. М., Ветрова З. М., Кордюм У. Л., Мешкова Н. А., Приходько Л. П., Коваленко О. В., Ступина В. В., Царенко П. М., Юнгер В. П., Радченко М. И., Виноградова О. Н., Бухтиярова Л. Н., Розумне Л. Ф. Водоросли : справочник. Киев : Наук. думка, 1989. 608 с.
17. Шитиков В. К., Розенберг Г. С., Зинченко Т. Д. Количественная гидроэкология : методы, критерии, решения : в 2 кн. М. : Наука, 2005. Кн. 1. 281 с.
18. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. III. Методы биологического анализа вод. Атлас сапробных организмов. М. : Изд. дом секретариата СЭВ, 1977. 227 с.
19. Судницына Д. Н. Альгофлора водоемов Псковской области. Псков : ООО «ЛОГОС Плюс», 2012. 224 с.
20. Sládeček V. System of water quality from biological point of view // Arch. Hydrobiol. Ergebn. Limnol. 1973. Vol. 7. P. 1–218.
21. Трифонова И. С. Экология и сукцессия озерного фитопланктона. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1990. 184 с.

Phytoplankton as the Indicator of the Ecological State of Water (on the Example of the Lake Barskoye, Pskov Region)

T. V. Drozdenko

Tatyana V. Drozdenko, ORCID 0000-0002-5553-2296, Pskov State University, 21, Soviet Str., Pskov, 180000, Russia, tboichuk@mail.ru

To assess the ecological status of water bodies, phytoplankton development indicators are widely used. The article deals with the use of microalgae in the assessment of water quality using the example of the Barskoye Lake. Collection and processing of hydrobiological material were carried out in the autumn of 2016 by standard methods. Phytoplankton is represented by 76 taxa below the genus belonging to 7 divisions: Chlorophyta (30), Bacillariophyta (16), Cyanophyta/Cyanoprokaryota (12), Euglenorhyta (7), Chrysorhyta (5), Cryptophyta (3), Dinophyta (3). The basis of phytoplankton is a green-diatom complex with



the presence of cyanoprokaryotes. Quantitative indices of the development of autumn phytoplankton are estimated. According to the data, the maximum values of the number belong to the representatives of the Cyanoprokaryota department. Among them the following dominants are distinguished: *Aphanocapsa delicatissima* West and West, *Snowella lacustris* (Chod.) Kom. et Hind., *Aphanothece* sp., *Myrocystis pulverea* (Wood.) Forti emend. Elenk., *Myrocystis aeruginosa* (Kütz.) Kütz. Using the Shannon index, the information diversity of phytoplankton communities of the Barskoye Lake was studied, which showed their

average complexity of the structure. The ecological and geographical characteristics of phytoplankton are given, according to which widely distributed, freshwater, plankton species prevail in the lake, preferring a neutral reaction of the environment. The carried out saprobiological analysis showed that the waters of the Barskoye Lake correspond to the third class of quality and the β -mesosaprobic self-cleaning zone.

Key words: ecological monitoring, bioindication, algoflora, phytoplankton, taxonomic composition, ecogeographical characteristics, saprobity, Barskoye Lake, Pskov region.

Образец для цитирования:

Дрозденко Т. В. Фитопланктон как индикатор экологического состояния водоема (на примере озера Барское, Псковская область) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 225–231. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-225-231.

Cite this article as:

Drozdenko T. V. Phytoplankton as the Indicator of the Ecological State of Water (on the Example of the Lake Barskoye, Pskov Region). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 225–231 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-225-231.



УДК 582.579.2:581.55

ВЛИЯНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ИЗМЕНЧИВОСТЬ МОРФОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕДКОГО ВИДА *Iris pumila* L.

А. В. Крюкова, Л. М. Абрамова

Крюкова Анастасия Владимировна, младший научный сотрудник, Ботанический сад-институт Уфимского научного центра РАН, anastasiya.ufa@bk.ru

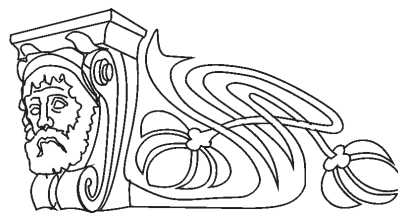
Абрамова Лариса Михайловна, доктор биологических наук, профессор, Ботанический сад-институт Уфимского научного центра РАН, abramova.lm@mail.ru

Изучалась внутривидовая изменчивость редкого вида *Iris pumila* L. на юге Предуралья Республики Башкортостан. Дана оценка экологической и сезонной изменчивости морфометрических параметров в 11 популяциях вида в разные годы вегетации (2012–2015 г.) с использованием двухфакторного дисперсионного анализа. По результатам исследования влияние комплекса эдафо-климатических факторов в различных ценопопуляциях и сезонных изменений морфометрических параметров в разные годы вегетации является статистически значимым. Максимальные значения для большинства параметров *I. pumila* отмечены в условиях наибольшего увлажнения в северо-восточной ценопопуляции Караултау, минимальные значения ряда параметров имеет ценопопуляция Куйтапкан. Оценка виталитетной структуры показала, что жизненное состояние ценопопуляций *I. pumila* меняется в разных экотопах: в 5 процветающих отмечено преобладание особей высшего класса, они приурочены к ненарушенным или слабонарушенным местообитаниям, остальные 6 – депрессивные. Состояние популяций *I. pumila* удовлетворительное, дополнительных мер по охране не требуется.

Ключевые слова: *I. pumila* L., редкий вид, ценопопуляция, морфометрия, двухфакторный дисперсионный анализ, виталитет.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-232-236

Изучение внутривидовой изменчивости редких растений имеет важное значение в популяционной биологии и экологии, поскольку позволяет оценить уровень фенотипической изменчивости, установить границы популяций, охарактеризовать микроэволюционные процессы, выявить экологические факторы, влияющие на формирование структуры популяций, что в конечном итоге способствует сохранению генофонда редких видов на популяционной основе. В работе представлен опыт оценки экологической и сезонной изменчивости морфометрических параметров на примере редкого вида Республики Башкортостан (РБ) – *Iris pumila* L. (касатика карликового), разные аспекты биологии которого изучаются нами с 2012 г. [1–3].



Касатик карликовый – декоративный европейско-кавказско-малоазиатский степной вид семейства Ирисовых (*Iridaceae*), образующий довольно компактные клоны. Встречается на территории РБ близ северной границы ареала: в Предуралье, в предгорьях по западному склону Уральских гор и изредка в Зауралье. Вид включен в Красную книгу РБ с категорией и статусом 3 – редкий вид [4], охраняется на территории Национального парка «Башкирия», заказника «Кунгак», памятника природы «Гора Альян» и др. [5]. Включен в Красную книгу РФ (2008) [6], охраняется в 7 заповедниках России и во всех субъектах РФ, где произрастает. Изучался разными авторами в целом ряде регионов РФ [7–13].

Цель работы: изучение внутривидовой изменчивости редкого вида *Iris pumila* на юге Предуралья Республики Башкортостан. Задача исследования: оценка экологической и сезонной изменчивости морфометрических параметров в 11 ценопопуляциях вида с использованием двухфакторного дисперсионного анализа.

Материалы и методы

Оценка влияния комплекса эдафо-климатических факторов в различных по экологическим условиям экотопах ценопопуляций и сезонных изменений параметров в разные по погодным условиям годы вегетации проведена на основе полевых данных, полученных в 2012–2015 гг. Для выявления вклада комплексных факторов были обследованы 11 ценопопуляций *Iris pumila* в 3 южных районах Предуралья РБ. Популяции назывались по близлежащему населенному пункту или другому географическому объекту. На 25 растениях каждой популяции были измерены следующие морфометрические параметры: диаметр куста (клона), число лопаток (парциальных побегов), длина и ширина листа, число генеративных побегов, высота генеративного побега, длина и ширина нижней доли околоцветника, длина и ширина верхней доли околоцветника, диаметр цветка. Полученные данные были обработаны в Microsoft Excel с применением двухфакторного дисперсионного анализа [14].



Результаты и их обсуждение

Результаты проведенного анализа влияния погодных условий года вегетации, условий экотопа и их совместного воздействия на растения *I. pumila* в исследуемые годы показали (табл. 1), что для большинства рассматриваемых признаков значение вклада погодных условий является определяющим. Максимальные показатели силы влияния данного фактора (доля дисперсии свыше 60%) выявлены для параметров: диаметр клона, длина листа, число генеративных побегов, диаметр цветка, а фактора условий экотопа ценопопуляции – для длины верхней доли околоцветника, длины листа и диаметра клона (доля дисперсии – 25,66, 23,65 и 22,29%). Это свидетельствует о том, что параметры растений ириса карликового зависят в первую очередь от количества атмосферной влаги и тепла в начале вегетации, когда наблюдается цветение растений, а условия экотопа в большинстве случаев довольно выровнены, поскольку данный вид произрастает в сходных местообитаниях – в сухих петрофитных степях, расположенных на каменистых склонах [15].

Эколого-ценогический и погодно-климатический факторы имеют разнонаправленный вектор и частично нивелируют друг друга. Суммарный вклад обоих факторов (АВ) имеет большее влияние на следующие показатели: количество лопаток и длину верхней доли околоцветника. По всем изученным параметрам влияние изученных факторов является статистически значимым, за исключением длины нижней доли околоцветника.

Для разногодичных наблюдений максимальные значения генеральных средних некоторых параметров определяются в 2014 г. – для диаметра клона (30,10 см), числа генеративных побегов (8,40 см), диаметра цветка (5,68 см) и в 2015 г. – для высоты генеративного побега (16,61 см). Эти годы отличались более благоприятными погодными условиями: достаточным количеством осадков и тепла в весенний период. В 2012 г. отмечено увеличение длины листа (16,96 см).

Максимальные значения генеральных средних для большинства параметров *I. pumila* отмечены в условиях наибольшего увлажнения в северо-восточной ценопопуляции Караултау по показателям: диаметр клона (30,79 см), число лопаток (23,19 шт.) и генеративных побегов (8,75 шт.), длина верхней доли околоцветника (4,92 см), диаметр цветка (5,67 см). Минимальные значения ряда параметров имеет ценопопуляция Куйтапкан – по диаметру кло-

на (14,71 см) и числу генеративных побегов (3,97 шт.). Для некоторых ценопопуляций характерно увеличение определенных параметров. Так, для ценопопуляции Нижнее Бабаларово число лопаток – 28,02 шт.

Полученные в результате исследований данные морфометрических параметров растений *I. pumila* в природных ценопопуляциях позволяют оценить рост и продукцию (жизненность) данного вида. Изучение виталитета как характеристики жизненного состояния особей редких растений является необходимым условием для понимания популяционной структуры ценогической популяции. Соотношение особей разного уровня виталитета показывает оценку жизнеспособности популяции в конкретных условиях местообитания [16].

Нами проведена оценка виталитетной структуры ценопопуляций ириса карликового. Определяющим комплексом признаков по результатам проведенного факторного анализа были выбраны следующие показатели: диаметр клона и число генеративных побегов, которые в дальнейшем использованы для оценки виталитетного спектра ценопопуляций (табл. 2).

Жизненное состояние ценопопуляций *I. pumila* меняется в разных экотопах. В пяти из них отмечено преобладание особей высшего класса, они отнесены к категории процветающих. Индекс качества ценопопуляции здесь максимален и составляет 0,38–0,42. Эти ценопопуляции приурочены к ненарушенным или слабонарушенным местообитаниям. В условиях умеренных нарушений в ценопопуляциях сохраняется высокий уровень жизнеспособности отдельных особей. Шесть исследованных ценопопуляций отнесены к депрессивным, качество популяции составляет от 0,14 до 0,28. Наиболее велика доля растений с низким виталитетом в ценопопуляциях Якшимбетово и Холодный Ключ (0,14 и 0,20). Это, как правило, сбитые пастбищные сообщества. По-видимому, на фоне общего эколого-ценогического стресса, обусловленного пастбищной нагрузкой, процессы роста особей значительно подавляются.

Таким образом, виталитетный анализ показал, что изученные ценопопуляции *I. pumila* неоднородны по своему составу. Виталитетный тип их изменяется от процветающего до депрессивного. Соотношение в популяции особей разного уровня виталитета является важной характеристикой, которая дает оценку уровню жизнеспособности популяции в конкретных условиях обитания и, в свою очередь, является индикатором качества экотопов.



Таблица 1

Оценка влияния комплексных экологических и сезонных факторов на морфометрические параметры *Iris pumila* в природных ценопопуляциях РБ

Параметр	Генеральные средние по градициям экологических факторов																	
	Сила влияния факторов, %							В – экологические условия экотопа ценопопуляции										
	A	B	AB	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	B9	B10	B11
Диаметр клона, см	73,52 ***	22,29 ***	4,99	13,83	19,53	30,10	22,68	19,13	19,12	17,75	22,21	21,97	23,19	21,64	19,37	19,98	21,77	30,79
Число лопаток, шт.	19,51***	19,22***	15,42 ***	18,60	16,08	21,90	18,55	18,93	19,81	16,29	15,48	15,26	17,67	28,02	19,36	17,77	14,83	23,19
Число генеративных побегов, шт.	72,19 ***	18,80***	12,49***	2,11	4,33	8,40	6,90	5,07	5,77	3,97	4,18	6,44	5,56	5,68	4,74	5,02	4,60	8,75
Высота генеративного побега, см	43,81***	12,60***	11,26***	14,87	16,30	15,34	16,61	14,95	15,72	16,36	14,71	16,41	15,64	15,97	15,95	16,33	15,74	15,80
Длина листа, см	77,37 ***	23,65 ***	8,70	16,96	12,96	12,55	14,57	15,95	15,27	14,55	13,16	14,82	13,81	14,87	13,42	14,65	13,45	12,93
Ширина листа, см	8,86***	19,19***	8,78	1,31	1,33	1,42	1,39	1,31	1,27	1,32	1,32	1,53	1,36	1,39	1,29	1,28	1,43	1,50
Длина нижней доли околоцветника, см	33,47***	6,60	6,98	4,68	4,79	4,78	5,07	4,83	4,87	4,84	4,89	4,73	4,75	4,82	4,94	4,97	4,66	4,82
Ширина нижней доли околоцветника, см	24,64***	15,71***	9,86	1,39	1,37	1,48	1,45	1,41	1,35	1,40	1,50	1,37	1,38	1,47	1,41	1,40	1,39	1,57
Длина верхней доли околоцветника, см	30,16***	25,66 ***	14,59 ***	4,46	4,67	4,73	4,82	4,68	4,58	4,78	4,74	4,59	4,09	4,79	4,85	4,78	4,58	4,92
Ширина верхней доли околоцветника, см	25,97***	12,48***	10,43***	1,44	1,40	1,53	1,49	1,42	1,43	1,51	1,51	1,40	1,50	1,50	1,46	1,41	1,42	1,58
Диаметр цветка, см	60,23 ***	17,26***	8,77	4,68	5,27	5,68	5,40	5,01	4,89	5,55	5,10	5,16	5,24	5,14	5,55	5,26	5,25	5,67

Примечание. Градации фактора А (А1 – 2012 г., А2 – 2013 г., А3 – 2014 г., А4 – 2015 г.) и фактора В (В1 – Кужанак, В2 – Муйнак, В3 – Куйтапкан, В4 – Якшимбетово, В5 – Арсеново, В6 – Холодный Ключ, В7 – Нижнее Бабаларово, В8 – г. Высокая, В9 – Тазларово, В10 – Лена, В11 – г. Караулгау); *** – влияние фактора достоверно при уровне значимости $p < 0,001$, ** – влияние фактора достоверно при уровне значимости $p < 0,01$, * – влияние фактора достоверно при уровне значимости $p < 0,05$.



Таблица 2

Распределение особей *I. pumila* по классам виталитета

Ценопопуляция	Относительная частота размерных классов			Качество популяции, Q	Виталитетный тип ЦП
	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>		
Нижнее Бабаларово	0,16	0,32	0,52	0,42	Прцветающая
Кужанак	0,16	0,36	0,48	0,42	«
Муйнак	0,24	0,36	0,4	0,38	«
Арсенево	0,24	0,56	0,2	0,38	«
г. Караулгау	0,28	0,36	0,36	0,36	«
г. Высокая	0,44	0,36	0,2	0,28	Депрессивная
Тазларово	0,44	0,48	0,08	0,28	«
ур. Куйтапкан	0,48	0,36	0,16	0,26	«
Лена	0,56	0,2	0,24	0,22	«
Холодный Ключ	0,48	0,24	0,16	0,20	«
Якшимбетово	0,56	0,16	0,12	0,14	«

В целом исследования показали, что состояние популяций ириса карликового удовлетворительное, дополнительных мер по охране данного вида не требуется. Наиболее благоприятные условия для вида складываются при лучшем снабжении атмосферной влагой в ценопопуляции Караулгау, а также в хорошие по этому показателю годы (2014 г.).

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-34-00022 мол_а).

Список литературы

1. Абрамова Л. М., Крюкова А. В. Семенная продуктивность редкого вида *Iris pumila* L. в природе и в условиях интродукции // Вестн. Оренб. гос. ун-та. 2013. № 10 (159). С. 156–159.
2. Крюкова А.В., Абрамова Л.М. Редкие виды рода *Iris* L. в Республике Башкортостан : материалы III Моск. междунар. симпозиума по роду Ирис «*Iris*–2016». М. : МАКС Пресс, 2016. С. 102–107.
3. Abramova L. M., Muldashev A. A. Kryukova A. V. Distribuzione delle specie rare *Iris* L. negli Urali meridionali // Ital. Sci. Rev. 2014. Iss. 5 (14). P. 351–356.
4. Красная книга Республики Башкортостан : в 2 т. Т. 1. Растения и грибы. 2-е изд., доп. и перераб. Уфа : МедиаПринт, 2011. 384 с.
5. Реестр особо охраняемых территорий Республики Башкортостан. 2-е изд. Уфа : МедиаПринт, 2010. 414 с.
6. Красная книга Российской Федерации (растения и грибы). М. : Т-во науч. изд. КМК, 2008. 855 с.
7. Головлёв А. А. *Iris pumila* L. в Сокольных и Сорочинских горах // Экология и география растений и сообществ Среднего Поволжья / под ред. С. А. Сенатора, С. В. Саксонова, Г. С. Розенберга. Тольятти : Кассандра, 2014. С. 108–113.
8. Ефимов С. В., Чернышенко О. В., Кирпичева Л. Ф., Дацюк Е. И. Крымские популяции ириса карликового (*Iris pumila* L.): распространение и морфологические особенности // Вестн. Моск. гос. ун-та леса – Лесной вестник. 2012. № 4. С. 7–12.
9. Зверев А. В. Мониторинг ценопопуляций *Iris pumila* на учетных площадках // XVI регион. конф. молодых исследователей Волгоградской области : тез. докл. Волгоград : ВАГС, 2011. С. 35–37.
10. Инджеева Л. А., Бакташева Н. М. Характеристика ценопопуляций *Iris pumila* L. в Республике Калмыкия // Вестн. Моск. гос. обл. ун-та. Сер. Естественные науки. 2013. № 3. С. 22–26.
11. Федяева В. В., Шмараева А. Н., Шишлова Ж. Н. Мониторинг популяций *Iris pumila* L. в Ростовской области // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2011. Т. 15, № 9-1 (104). С. 329–334.
12. Шевченко Г. Т. Внутривидовая изменчивость признака цветка касатика карликового (*Iris pumila* L. S.L.) на юге Европейской части СССР // Степи и луга Ставропольского края. Тр. Ставропольского НИИСХ. Ставрополь : ВЦ Статуправления Ставроп. края, 1980. С. 38–49.
13. Юрицына Н. А., Васюков В. М. Сообщества с редким видом *Iris pumila* L. на юге Приволжской возвышенности // Раритеты флоры Волжского бассейна : сб. докл. участников II Рос. науч. конф. / под ред.



- С. В. Саксонова, С. А. Сенатора. Тольятти : Кассандра, 2012. С. 288–291.
14. Кулаичев А. П. Методы и средства анализа данных в среде Windows. STADIA 6.0. М. : Информатика и компьютеры, 1996. 257 с.
 15. Крюкова А. В., Мулдашев А. А., Голованов Я. М., Абрамова Л. М. Распространение и фитоценотическая приуроченность редких видов рода *Iris* L. на Южном Урале (Республика Башкортостан) // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2014. № 23 (194), вып. 29. С. 5–11.
 16. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений : учеб.-метод. пособие. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 146 с.

The Influence of Ecological Factors on Variability of Morphometric Parameters of Rare Species *Iris pumila* L.

A. V. Kryukova, L. M. Abramova

Anastasiya V. Kryukova, ORCID 0000-0003-3788-1879, Botanical Garden-institute of Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 195/3, Mendeleev Str., Ufa, 450080, Russia, anastasiya.ufa@bk.ru

Larisa M. Abramova, ORCID 0000-0002-3196-2080, Botanical Garden-institute of Ufa Scientific Center of Russian Academy of Sciences, 195/3, Mendeleev Str., Ufa, 450080, Russia, abramova.lm@mail.ru

The study of intraspecific variability of rare plants allows to estimate the level of phenotypical variability, to establish borders of populations, to characterize microevolutionary processes, to reveal the ecological factors influencing formation of structure of populations that finally promotes preservation of a gene pool of rare species. Work purpose: studying of intraspecific variability of rare species *Iris pumila* L. in the south of the Cis-Urals of Bashkortostan Republic. Research problem: assessment of ecological and seasonal variability of morphometric parameters in 11 populations of species in different years of vegetation (2012–2015) with use of a two-factor dispersion analysis. By results of research influence of complex of edapho-climatic factors in various cenopopulations and seasonal changes of morphometric parameters in different years of vegetation is statistically significant. The maximal values for the majority of parameters of *I. pumila* are noted in the conditions of the greatest humidification in northeast cenopopulation – Karaultau, the cenopopulation Kuitapkan has minimum values of number of parameters. Assessment of vital structure showed that the vital state of cenopopulations of *I. pumila* changes in different ecotops: in 5 prospering the dominance of individuals of the highest class is noted, they are dated for undisturbed or weak broken habitats, the others 6 – depressive. The state of populations of *I. pumila* satisfactory, padding measures for protection is not required.

Key words: *I. pumila* L., rare species, cenopopulation, morphology, two-factor dispersion analysis, vitality.

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Researches (project no. 18-34-00022 mol_a).

Образец для цитирования:

Крюкова А. В., Абрамова Л. М. Влияние экологических факторов на изменчивость морфометрических параметров редкого вида *Iris pumila* L. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 232–236. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-232-236.

Cite this article as:

Kryukova A. V., Abramova L. M. The Influence of Ecological Factors on Variability of Morphometric Parameters of Rare Species *Iris pumila* L. *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 232–236 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-232-236.



УДК 581.9

ОСОБЕННОСТИ ФЛОРЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ ПАМЯТНИКА ПРИРОДЫ «СИНЯЯ ГОРА» (САРАТОВСКАЯ ОБЛАСТЬ, ОЗИНСКИЙ РАЙОН)

Т. М. Лысенко, А. В. Иванова, Е. А. Архипова

Лысенко Татьяна Михайловна, ведущий научный сотрудник лаборатории общей геоботаники, Ботанический институт имени В. Л. Комарова РАН; Санкт-Петербург, ведущий научный сотрудник лаборатории проблем фиторазнообразия, Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, ltm2000@mail.ru

Иванова Анастасия Викторовна, научный сотрудник лаборатории проблем фиторазнообразия, Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, nastia621@yandex.ru

Архипова Екатерина Александровна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, arhipovaea@mail.ru

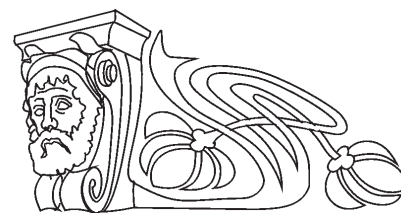
Дана характеристика флоры и степных сообществ памятника природы регионального значения Саратовской области «Синяя гора». Флора территории сохранила черты лесной, что проявляется в составе головной части семейственного спектра соответствующей флористической выборки. При этом в результате произошедших пожаров поменялся тип леса: дубрава сменилась осинником. Отмечено высокое положение в семейственном спектре Rosaceae, что нетипично для подзоны дерновинно-злаковых степей. Для сравнения флоры территории памятника природы «Синяя гора» использован ряд степных урочищ подзон разнотравно-дерновинно-злаковых и дерновинно-злаковых степей, а также лесостепной зоны. Проведен синтаксономический анализ изученных растительных сообществ с позиций эколого-флористического подхода к классификации растительности. Разнообразие степной растительности изученной территории представлено сообществами 4 ассоциаций и 2 субассоциаций, которые выделены предварительно. Приведены их диагностические виды и охарактеризованы состав, структура, экология и распространение. Установлено положение выделенных синтаксономических единиц в современной системе высших синтаксонов Европы. Представлен продромус установленных синтаксонов.

Ключевые слова: флора, Саратовская область, Fabaceae-зона, семейственный спектр, памятник природы, степные сообщества.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-237-241

Введение

Урочище «Синяя гора» расположено в восточной части Озинского административного района Саратовской области, на границе с Казахстаном, в юго-западной части Общего Сырта. Эта территория является памятником природы регионального значения Саратовской области [1], она уже привлекала внимание исследователей [2]. Изучение данной территории имеет важное



научное и природоохранное значение, так как она не подвергалась воздействию распахивания, и в ее составе присутствуют естественные степные сообщества.

Целью исследований стало изучение флоры и степной растительности памятника природы «Синяя гора» с последующими флористическим и синтаксономическим анализами.

Материалы и методы

Исследование флоры памятника природы «Синяя гора» проводилось в августе 2017 г. маршрутным методом с охватом максимального количества экотопов. В результате был сформирован единый список видов высших сосудистых растений, который впоследствии дополнен определением гербарных сборов. Полученный список был внесен в базу данных FD SUR [3]. Ее функциональные возможности позволяют получить различные характеристики флористических данных, в том числе семейственный спектр.

Для характеристики флоры использованы понятия «тип флоры» и «зона флоры», которые понятии нами в объеме, предложенном А. П. Хохряковым [4]. А именно тип флоры определяется по третьему члену семейственного спектра, а территории, в пределах которых выделяется тот или иной тип флоры, соответствуют «зонам» флоры.

Было выполнено 35 геоботанических описаний, которые помещены в банк данных «Растительность бассейнов Волги и Урала» [5], созданный на основе использования компьютерной программы TURBOVEG v. 2.105 [6]. Для обработки описаний использована программа Juice [7]. Обработка геоботанических описаний и интерпретация полученных материалов проведены с позиций эколого-флористического подхода к классификации растительности [8]. Названия новых синтаксонов даны в соответствии с «Международным кодексом фитосоциологической номенклатуры» (ICPN; [9]). Латинские названия растений приведены по сводке С. К. Черепанова [10].

Результаты и их обсуждение

В растительном покрове памятника природы «Синяя гора» господствуют степи. Находясь в пределах подзоны дерновинно-злаковых степей



степной зоны, несколько лет назад урочище имело в оврагах элемент аazonальной растительности – достаточно крупный массив мелколистного леса с участием *Quercus robur*. В 2013–2014 гг. территория подверглась воздействию пожаров, в результате чего лесной массив полностью выгорел. В настоящее время на этом месте восстановились осинники. При посещении памятника природы в августе 2017 г. здесь из древесных пород были обнаружены виды: *Populus tremula*, *Acer negundo*, *Ulmus pumila*, *Betula pendula* и *Eleagnus angustifolia*. На берегах имеющихся водоемов отмечены *Salix cinerea* и *Salix triandra*. Из кустарников встречены: *Cerasus fruticosa*, *Chamaecytisus ruthenicus*, *Ribes aureum*, *Rhamnus cathartica*, *Rosa majalis*, *Prunus spinosa*, *Spiraea crenata* и *Amygdalus nana*. В травяном покрове сохранились типичные лесные и опу-

шечные виды: *Convallaria majalis*, *Fritillaria ruthenica*, *Artemisia armeniaca*, *Pulsatilla patens*, *Campanula bononiensis* и *Crepis pannonica*.

Всего в составе флоры зарегистрировано 250 видов растений, относящихся к 184 родам и 55 семействам.

Согласно семейственному спектру флоры, соответствующему конспекту флоры Саратовской области [11], вся ее территория принадлежит к зоне бобовых (Fabaceae-зоне). Аналогично выглядит тройка ведущих семейств во флоре Самарской [12], Ульяновской [13], Оренбургской [14] областей, а также Республики Татарстан [15]. Самарская область, имея в своем составе различные физико-географические единицы [16], а также находясь в пределах лесостепной и степной зон [17], сохраняет на всей территории Fabaceae-тип флоры (табл. 1).

Таблица 1

Головные части семейственных спектров флор административных областей
(в скобках показана доля видов семейства во флоре)

Область		Самарская	
Саратовская	Оренбургская	Подзона степей	
		разнотравно-дерновинно-злаковых	дерновинно-злаковых
Число видов			
1491	2099	993	720
Ast (14,0)	Ast (13,9)	Ast (16,1)	Ast (16,5)
Poa (8,9)	Poa (8,1)	Poa (10,6)	Poa (9,7)
Fab (6,1)	Fab (6,9)	Fab (6,6)	Fab (6,7)
Bras (5,8)	Bras (5,4)	Ros (5,4)	Bras (5,1)
Ros (4,1)	Ros (5,1)	Bras (4,3)	Chen (5,0)
Chen (4,1)	Car (4,7)	Lam, Car (4,0)	Ros (4,7)
Lam (4,1)	Chen (4,4)	Scr, Chen (3,7)	Lam (4,2)
Api (3,9)	Ran (3,9)	Cyp, Api (3,2)	Scr (3,6)
Cyp (3,8)	Cyp (3,7)	Pol (3,0)	Api (3,5)
Scr (3,8)	Scroph (3,5)	Ran (2,5)	Car, Pol (3,3)

Анализ результатов наших исследований 2017 г. показал, что флора территории памятника природы «Синяя гора» демонстрирует иной тип. Несмотря на воздействие пожара, флора сохранила черты лесной, что проявляется в составе головной части семейственного спектра соответствующей флористической выборки. В данном случае при наличии 250 видов на третьем месте оказывается семейство Rosaceae (табл. 2), что совсем не характерно для подзоны сухих степей.

В составе Fabaceae-зоны находятся обе области: и Саратовская, и Самарская. Однако,

очевидно, на территории обоих регионов имеются различные участки, в которых семейство Rosaceae проявляет себя более активно (через видовое обилие), что отражается на составе ведущей десятки семейственного спектра. В этом случае неправомерно говорить о целых флорах в понимании А. И. Толмачева [18]. Скорее, это выборки, содержащие недостаточное количество видов для представления целой флоры. Однако они отражают местные локальные условия (территории урочищ).

Для сравнения из существующей базы данных FD SUR выбрано несколько урочищ,



расположенных на территории различных физико-географических единиц Самарской области (см. табл. 2). Можно видеть, что в выбранных в Самарской области объектах исследований семейство Fabaceae в спектрах верхней части таблицы расположено на 2–3-м месте, т.е. всегда выше семейства Rosaceae, так как на территории этих урочищ описана преимущественно степная

флора. Причем в лесостепной зоне бобовые имеют большую долю во флоре. В подзоне дерновинно-злаковых (сухих) степей также представлен Fabaceae-тип флоры, однако доля этого семейства значительно снижается. Очевидно, в этой подзоне злаки занимают второе место в спектре при меньшем количестве видов, нежели в лесостепной зоне.

Таблица 2

Головные части семейственных спектров флор некоторых урочищ Самарской и Саратовской областей

Серноводский шихан	г. Копейка	Домашкины вершины	Мулин дол	Урочище Грызлы	Урочище Синяя гора
Лесостепная зона		Подзона степей			
		разнотравно-дерновинно-злаковых	дерновинно-злаковых		
372	309	244	311	352	250
Ast (19,1)	Ast (17,6)	Ast (22,9)	Ast (18,8)	Ast (17,2)	Ast (21,2)
Fab (10,5)	Poa, Fab (10,5)	Fab (11,9)	Poa (11,0)	Poa (11,5)	Poa (7,2)
Poa (8,9)	Lam (7,5)	Poa (8,6)	Fab (7,8)	Fab , Chen (7,5)	Ros (6,4)
Ros (4,1)	Bras (6,2)	Ros (6,2)	Lam (5,5)	Bras (6,3)	Chen (6,0)
Lam (4,1)	Ros (4,9)	Lam (5,7)	Bras (5,2)	Ran, Ros (4,0)	Lam, Fab (5,2)
Bras Scr (3,8)	Api (3,3)	Api (4,9)	Scr (4,8)	Lam, Api (3,5)	Scr (4,8)

Анализ видового состава растений территории «Синяя гора» демонстрирует Rosaceae-тип флоры. Это характерно для флор, в растительном покрове которых преобладают лесные территории. Ранее на территории Самарской и Ульяновской областей было рассмотрено 19 аналогичных флористических выборок, и подавляющее большинство из них имели Rosaceae-тип флоры [19]. Таким образом, высокое положение семейства Rosaceae во флористической выборке «Синей горы» свидетельствует о наличии здесь лесного массива. При этом первоначальный облик леса не сохранился: дубрава сменилась осинником, однако рассматриваемые признаки флоры говорят об особых экологических условиях рассматриваемой территории и подчеркивают ее природоохранную значимость.

Результаты обработки геоботанических описаний и последующий синтаксономический анализ позволили установить, что растительность урочища «Синяя гора» представлена сообществами 4 ассоциаций и 2 субассоциаций, выделенными предварительно. Они отнесены к классу *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, порядкам *Festucetalia valesiaca* Soó 1947, *Helicotricho-Stipetalia* Toman 1969, *Tanaceto-Stipetalia lessingiana* Lysenko et Mucina in Mucina 2016, союзам *Festucion valesiaca* Klika 1931, *Agropyron pectinati* Golub et Uzhamskaya 2016

и *Tanaceto achilleifolii-Stipion lessingiana* Royer ex Lysenko et Mucina in Mucina 2016 [20]. Далее характеризуем выделенные синтаксоны.

Ассоциация *Thymo marschalliani-Festucetum valesiaca* ass. prov. и субассоциация *Thymo marschalliani-Festucetum valesiaca* typicum subass. prov. Диагностические виды (далее д.в.): *Thymus marschallianus*, *Festuca valesiaca*. Общее проективное покрытие составляет 75–100%. Травостой разделен на 3 подъяруса. Первый, высотой 50–70 см, редкий, образован *Artemisia marschalliana*, *Stipa capillata* и *Artemisia latifolia*. Второй подъярус, негустой, высотой 30–40 см, сложен *Galium verum*, *Koeleria glauca*, *Festuca beckeri* и *Artemisia austriaca*. Третий подъярус, редкий, высотой 15–20 см, образуют *Thymus marschallianus* и *Ephedra distachya*. В сообществах доминирует *Galatella villosa*. Ценозы распространены на плакорных участках холмов, верхних, средних и нижних частях склонов юго-западной и северо-северо-восточной экспозиций уклоном 10° и 15° на почвах супесчаного и глинистого гранулометрического составов.

Ассоциация *Koelerio glaucae-Stipetum capillata* ass. prov. Д.в.: *Koeleria glauca*, *Stipa capillata*. Общее проективное покрытие травостоя варьирует от 70 до 90%. Травяной покров разделен на подъярусы. Первый, редкий, высотой 30–40 см, сформирован *Galium verum* и *Stipa*



pennata. Второй, довольно густой, имеющий высоту 15–25 см, сложен *Artemisia austriaca*, *Kochia prostrata*, *Galatella villosa*, *Koeleria glauca* и *Festuca beckeri*. В сообществах доминирует *Galatella villosa*. Ценозы распространены в средних и верхних частях склонов холмов урочища «Синяя гора».

Ассоциация *Ephedro distachyo-Koelerietum glaucae* ass. prov. Д.в.: *Ephedra distachya*, *Koeleria glauca*. Общее проективное покрытие составляет 65–75%. Травостой разделен на 2 подъяруса. Первый, высотой 40–50 см, сложен *Stipa capillata*, *Artemisia marschalliana* и *Gypsophila paniculata*. Второй подъярус, высотой 20–30 см, образуют *Koeleria glauca*, *Artemisia austriaca*, *Galatella villosa*, *Potentilla arenaria*, *Festuca beckeri* и *Eremogone longifolia*. В сообществах доминирует *Stipa capillata*. Ценозы распространены на вершинах холмов урочища «Синяя гора» с супесчаными почвами, на поверхности которых отмечены редкие камни.

Ассоциация *Stipo lessingiana-Artemisietum lerchiana* ass. prov. и субассоциация *Stipo lessingiana-Artemisietum lerchiana tanacetosum achilleifolii* subass. prov.

Д.в.: *Stipa lessingiana*, *Artemisia lerchiana*. Общее проективное покрытие колеблется от 60 до 98%. Первый подъярус, высотой 30–50 см, негустой, сложен *Festuca valesiaca*, *Koeleria glauca*, *Stipa sareptana* и *Artemisia austriaca*. Второй подъярус, негустой, высотой 15–30 см, сформирован *Galatella villosa*, *Ephedra distachya*, *Goniolimon rubellum* и *Eremogone longifolia*. В сообществах доминируют *Festuca valesiaca* и *Artemisia lerchiana*. Ценозы описаны в нижних, средних и верхних частях склонов урочища «Синяя гора» и у их подножий. Почвы плотные солонцеватые.

Заключение

По выявленному за однократное посещение списку видов флора памятника природы «Синяя гора» демонстрирует *Rosaceae*-тип, что свидетельствует о наличии здесь как в прошлом, так и в настоящее время лесного массива.

Описанные степные сообщества в пределах памятника природы «Синяя гора» представляют наиболее распространенные ценозы на изученной территории.

Продромус предварительно установленных синтаксонов имеет следующий вид:

Класс *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947

Порядок *Festucetalia valesiaca* Soó 1947

Союз *Festucion valesiaca* Klika 1931

Ассоциация *Thymo marschalliani-Festucetum valesiaca* ass. prov.

Субассоциация *Thymo marschalliani-Festucetum valesiaca* typicum subass. prov.

Порядок *Helichotricho-Stipetalia* Toman 1969
Союз *Agropyron pectinati* Golub et Uzhametskaya 2016

Ассоциация *Koelerio glaucae-Stipetum capillatae* ass. prov.

Ассоциация *Ephedro distachyo-Koelerietum glaucae* ass. prov.

Порядок *Tanaceto-Stipetalia lessingiana* Lysenko et Mucina in Mucina 2016

Союз *Tanaceto achilleifolii-Stipion lessingiana* Royer ex Lysenko et Mucina in Mucina 2016

Ассоциация *Stipo lessingiana-Artemisietum lerchiana* ass. prov.

Субассоциация *Stipo lessingiana-Artemisietum lerchiana tanacetosum achilleifolii* subass. prov.

Благодарности

Работа выполнена в рамках бюджетных тем БИИ РАН (проект № 0126-2016-0002) и ИЭВБ РАН (проект № АААА-А17-117112040040-3), а также при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-04-00747а).

Список литературы

1. Особо охраняемые природные территории Саратовской области : национальный парк, природные микрозаповедники, памятники природы, дендрарии, ботанический сад, особо охраняемые геологические объекты / Комитет охраны окружающей среды и природопользования Саратовской области ; науч. ред. В. З. Макаров. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 2008. 300 с.
2. Тарасов А. О. К вопросу о генезисе флоры и зональной растительности Южного Заволжья. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та. 1971. 66 с.
3. Костина М. А. База данных «Флористические описания локальных участков Самарской и Ульяновской областей» (FD SUR) : информационная основа, структура данных, алгоритмы обработки и результаты использования // Самарская Лука : проблемы региональной и глобальной экологии. 2015. Т. 24, № 2. С. 161–172.
4. Хохряков А. П. Таксономические спектры и их роль в сравнительной флористике // Бот. журн. 2000. Т. 85, № 5. С. 1–11.
5. Lysenko T., Mitroshenkova A., Kalmykova O. Vegetation Database of the Volga and the Ural Rivers Basins // Vegetation databases for the 21st century. Biodiversity & Ecology / eds. J. Dengler, J. Oldeland, F. Jansen, M. Chytrý, J. Ewald, M. Finckh, F. Glöckler, G. Lopez-Gonzalez, R. K. Peet, J. H. J. Schaminée. 2012. Vol. 4. P. 420–421. DOI: 10.7809.b-e.00208.
6. Hennekens S. M. TURBO(VEG). Software package for input, processing and presentation of phytosociological data. User's guide. Lancaster : IBN-DLO, University of Lancaster, 1996. 59 p.
7. Tichý L. JUICE, software for vegetation classification // J. Veg. Sci. 2002. Vol. 13. P. 451–453.



8. Braun-Blanquet J. Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde. 3. Aufl. Wien ; N.Y. : Springer-Verlag, 1964. 865 S.
9. Weber H. E., Moravec J., Theurillat J.-P. International Code of Phytosociological Nomenclature // J. Veg. Sci. 2000. Vol. 11. P. 739–768.
10. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
11. Еленевский А. Г., Буланый Ю. И., Радыгина В. И. Конспект флоры Саратовской области. Саратов : ИЦ «Наука», 2008. 232 с.
12. Саксонов С. В., Сенатор С. А. Путеводитель по Самарской флоре (1851–2011). Флора Волжского бассейна. Т. 1. Тольятти : Кассандра, 2012. 512 с.
13. Раков Н. С., Саксонов С. В., Сенатор С. А., Васюков В. М. Сосудистые растения Ульяновской области. Флора Волжского бассейна. Т. II. Тольятти : Кассандра, 2014. 295 с.
14. Рябинина З. Н., Князев М. С. Определитель сосудистых растений Оренбургской области. М. : Т-во науч. изд. КМК, 2009. 758 с.
15. Бакин О. В., Рогова Т. В., Ситников А. П. Сосудистые растения Татарстана. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 2000. 496 с.
16. Физико-географическое районирование Среднего Поволжья / под ред. А. В. Ступишина. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1964. 198 с.
17. Геоботаническое районирование СССР // Труды Комиссии по естественно-историческому районированию СССР. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1947. 152 с.
18. Толмачев А. И. Введение в географию растений. Л. : Изд-во ЛГУ, 1974. 244 с.
19. Иванова А. В. Таксономический анализ локальных флор лесных массивов Самаро-Ульяновского Поволжья // Экология и география растений и сообществ Среднего Поволжья. Тольятти : Кассандра, 2014. С. 163–169.
20. Mucina L., Bültmann H., Dierßen K., Theurillat J.-P., Raus T., Čarni A., Šumberová K., Willner W., Dengler J., Gavián García R., Chytrý M., Hájek M., Di Pietro R., Iakushenko D., Pallas J., Daniëls F. J. A., Bergmeier E., Santos Guerra A., Ermakov N., Valachovič M., Schaminée J. H. J., Lysenko T., Didukh Y. P., Pignatti S., Rodwell J. S., Capelo J., Weber H. E., Solomeshch A., Dimopoulos P., Aguiar C., Hennekens S. M., Tichý L. Vegetation of Europe : Hierarchical floristic classification system of vascular plant, bryophyte, lichen, and algal communities // Appl. Veg. Sci. 2016. Vol. 19. P. 3–264. DOI: 10.1111/avsc.12257.

Particular Qualities of Flora and Vegetation Study of the Nature Monument «Blue Mountain» (Saratov Region, Ozinsky District)

T. M. Lysenko, A. V. Ivanova, E. A. Arkhipova

Tatiana M. Lysenko, ORCID 0000-0001-6688-1590, Komarov Botanical Institute RAS, 2, Prof. Popova Str., Saint Petersburg, 197376, Russia; Institute of Ecology of the Volga River Basin RAS, 10, Komzin Str., 10, Togliatti, 445003, Russia, ltm2000@mail.ru

Anastasia V. Ivanova, ORCID 0000-0003-2467-546X, Institute of Ecology of the Volga River Basin RAS, 10, Komzin Str., Togliatti, 445003, Russia, nastia621@yandex.ru

Ekaterina A. Arkhipova, ORCID 0000-0002-1946-4628, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, arhipovaea@mail.ru

The characteristics of the flora and steppe communities of the nature monument of regional importance of the Saratov region «Blue Mountain» is given. The flora of the territory has preserved features of the forest, which is manifested in the head of the family spectrum of the corresponding floristic sample. At the same time as a result of the fires that occurred, the type of forest changed: the oak tree was replaced by aspen. A high position in the family spectrum of Rosaceae is noted, which is not typical for the subzone of turf-grass steppes. To compare the flora of the territory of the nature monument «Blue Mountain» a number of steppe tracts of subzones of grass-grass-turf-grass and turf-grass steppes, as well as the forest-steppe zone, were used. Syntaxonomic analysis of the studied plant communities was carried out from the standpoint of the ecological-floristic approach to the classification of vegetation. The variety of steppe vegetation of the studied territory is represented by the associations of 4 associations and 2 subassociations, which are highlighted in advance. Their diagnostic types are given and composition, structure, ecology and distribution are characterized. The position of isolated syntaxonomic units in the modern system of higher syntaxons of Europe is established. The prodromus of established syntaxons is presented.

Key words: flora, Saratov region, Fabaceae-zone, family spectrum, nature monument, steppe communities.

Acknowledgements: This works were carried out within the framework of the budgetary topics of V. L. Komarov Botanical Institute of RAS (project's registration number 0126-2016-0002) and the Institute of Ecology of the Volga River Basin RAS (project's registration number AAAA-A17-117112040040-3).

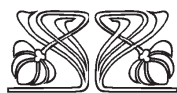
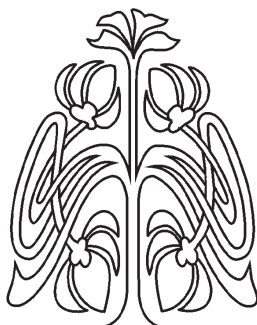
This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project's registration number 16-04-00747a).

Образец для цитирования:

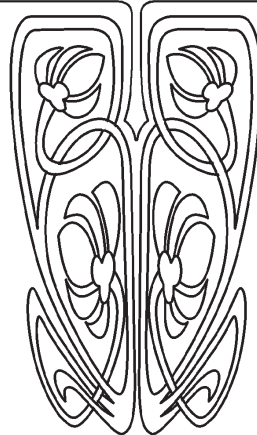
Лысенко Т. М., Иванова А. В., Архипова Е. А. Особенности флоры и растительности памятника природы «Синяя гора» (Саратовская область, Озинский район) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 2. С. 237–241. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-237-241.

Cite this article as:

Lysenko T. M., Ivanova A. V., Arkhipova E. A. Particular Qualities of Flora and Vegetation Study of the Nature Monument «Blue Mountain» (Saratov Region, Ozinsky District). *Izv. Saratov Univ. (N.S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 2, pp. 237–241 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-2-237-241.



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)

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

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

Website: <http://ichbe.sgu.ru>