

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

ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

Новая серия



Серия Химия. Биология. Экология

2020

Том 20

Выпуск 1



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

ИЗВЕСТИЯ

САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
Новая серия



Научный журнал
2020 Том 20

ISSN 1816-9775 (Print)

ISSN 2541-8971 (Online)

Издается с 2005 года

Серия Химия. Биология. Экология, выпуск 1

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Диренко Д. Ю., Древо Я. Б., Древо Б. И. Синтез новых селенорганических гетероциклических соединений: солей 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия 4

Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Исследование поведения цеффиксима в водных и биологических средах спектрофотометрическим методом 10

Маракаева А. В., Косырева И. В. Визуально-колориметрическое и цветометрическое определение цефуроксима 16

Байбурдов Т. А., Обшицер А. С., Романова Ю. О. Кинетика щелочного гидролиза и физико-химические свойства акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата 24

Базунова М. В., Базунова А. А., Хлобыстова Е. С., Кулиш Е. И. Влияние суммарного заряда макромолекул хитозана и сукцинила хитозана на устойчивость частиц золей йодида серебра в полимер-коллоидных дисперсиях на их основе 32

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров 38

Мамедов Ш. Г. Квазибинарный разрез $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ 49

Биология

Лысенко Т. М., Архипова Е. А., Сулейманова Г. Ф. Новые ассоциации степной растительности национального парка «Хвалынский» 55

Верин А. Ю., Медведев И. Ф., Бузуева А. С. Экологические особенности развития корневых систем растительных культур при различном уровне увлажнения 63

Сажнев А. С., Аникин В. В. Новый опыт применения ловушки Малеза в изучении фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) 69

Дорохов Б. А., Васильева Н. М. Хозяйственно-биологическая характеристика нового поколения сортов озимой пшеницы 75

Тимофеева С. Н., Юдакова О. И. Эмбриологические особенности бобовника анагировидного (*Laburnum anagyroides* Medik.) 81

Экология

Гахраманов С. Г. О., Торгашкова О. Н., Беликов А. С., Никифорова Е. Н. Воздействие водных сред с растворенными СПАВ-содержащими препаратами на водные растения 85

Кулагин А. Ю., Ишбирдин А. Р., Тагирова О. В. Адаптационная изменчивость ивы белой (*Salix alba* L.) в условиях техногенного загрязнения окружающей среды (регион Южного Урала) 90

Дьякова Н. А. Оценка радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья Воронежской области на примере цветков пижмы обыкновенной 102

Бохина О. Д. Динамика численности европейского барсука (*Meles meles* L.) в Саратовском Правобережье за 2011–2018 годы 109

Приложение

Personalia

Русанова Т. Ю. Юбилей Елены Григорьевны Кулапиной 115

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

Запись о регистрации СМИ ПИ № ФС77-76649 от 26 августа 2019 г.

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 (специальности: 02.00.02; 02.00.03; 02.00.04; 03.01.02; 03.02.01; 03.02.04; 03.02.05; 03.02.08 (биологические науки))

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

Митенева Елена Анатольевна

Художник

Соколов Дмитрий Валерьевич

Редактор-стилист

Кочкаева Инна Анатольевна

Верстка

Ковалева Наталья Владимировна

Технический редактор

Каргин Игорь Анатольевич

Корректор

Певная Татьяна Константиновна

Адрес учредителя, издателя

и издательства (редакции):

410012, Саратов, ул. Астраханская, 83

Тел.: (845-2) 51-45-49, 52-26-89

E-mail: izvestiya@info.sgu.ru

Подписано в печать 25.03.20.

Подписано в свет 31.03.20.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 13,71 (14,75).

Тираж 500 экз. Заказ 15-Т.

Цена свободная

Отпечатано в типографии Саратовского университета.

Адрес типографии:

410012, Саратов, Б. Казачья, 112А

© Саратовский университет, 2020



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

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

– текст статьи в электронном виде;

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

Структура подачи материала:

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

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

Требования к аннотации и библиографическому списку:

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

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

Образцы оформления различных источников приведены в правилах для авторов по адресу: <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

- Direnko D. Yu., Drevko Ya. B., Drevko B. I.** The Synthesis of New Organoselenium Heterocyclic Compounds: 2,4-Diaryl-5,6,7,8-Tetrahydroselenochromilium's Salts 4
- Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D.** The Research of the Behavior of Cefixime in Aquatic and Biological Media by Spectrophotometric Method 10
- Marakaeva A. V., Kosyreva I. V.** Visual Colorimetric and Colorimetric Determination of Cefuroxime 16
- Bayburdov T. A., Obshitser A. S., Romanova Yu. O.** Alkaline Hydrolysis Kinetics and Physico-Chemical Properties of Acrylic Copolymers Based on Acrylic Acid, Its Esters and Vinyl Acetate 24
- Bazunova M. V., Bazunova A. A., Khlobyustova E. S., Kulish E. I.** Total Charge of Chitosan and Chitosan Succinyl Macromolecules Effect on the Stability of Particles of Silver Iodide Sols in Polymer-Colloidal Based Dispersions 32
- Bayburdov T. A., Shmakov S. L.** Synthesis and Physicochemical Properties of Grafted Copolymers of Chitosan and Acrylic Monomers 38
- Mammadov Sh. H.** Quasi-binary Section $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ 49

Biology

- Lysenko T. M., Arkhipova E. A., Suleymanova G. F.** New Associations of Steppe Vegetation in National Park «Khvalynsky» 55
- Verin A. Y., Medvedev I. F., Buzueva A. S.** Ecological Features of the Development of Rooted Systems of Vegetable Cultures at Different Level of Moisture 63
- Sazhnev A. S., Anikin V. V.** The New Experience Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of National Park «Khvalynsky» (Saratov Oblast) 69
- Dorokhov B. A., Vasilyeva N. M.** Economic and Biological Characteristics of the New Generation of Winter Wheat Varieties 75
- Timofeeva S. N., Yudakova O. I.** Embryological Features of *Laburnum anagyroides* Medik. 81

Ecology

- Gakhramanov S. G. O., Torgashkova O. N., Belikov A. S., Nikiforova E. N.** The Impact of Aquatic Environments with Dissolved Synthetic Surface-Active Substances on Aquatic Plants 85
- Kulagin A. Yu., Ishbirdin A. R., Tagirova O. V.** Adaptive Variability of Willow White (*Salix alba* L.) in the Conditions of Technogenic Pollution of the Environment (South Ural Region) 90
- Dyakova N. A.** Assessment of Radionuclide Pollution of Medicinal Vegetable Raw Materials of the Voronezh Region on the Example of Flowers of Pizhma Ordinary 102
- Bokhina O. D.** Abundance Dynamics of European Badger (*Meles meles* L.) in the Saratov River Bank for 2011–2018 109

Appendices

Personalia

- Rusanova T. Yu.** The Jubilee of Elena Grigorievna Kulapina 115



**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА
«ИЗВЕСТИЯ САРАТОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА. НОВАЯ СЕРИЯ.
СЕРИЯ: Химия. Биология. Экология»**

Главный редактор

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

Заместитель главного редактора

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

Ответственный секретарь

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

Члены редакционной коллегии:

Аникин Василий Викторович, доктор биологических наук, профессор (Саратов, Россия)
Берберова Надежда Титовна, доктор химических наук, профессор (Астрахань, Россия)
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, заслуженный деятель науки РФ, действительный член РАЕН (Саратов, Россия)
Щеголев Сергей Юрьевич, доктор химических наук, профессор (Саратов, Россия)
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, доцент (Саратов, Россия)

**EDITORIAL BOARD OF THE JOURNAL
«IZVESTIYA OF SARATOV UNIVERSITY. NEW SERIES.
SERIES: Chemistry. Biology. Ecology»**

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

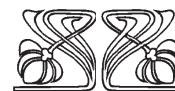
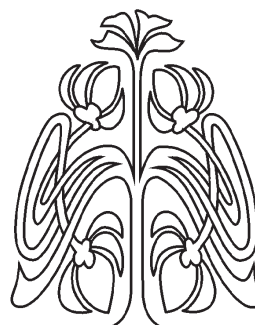
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

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

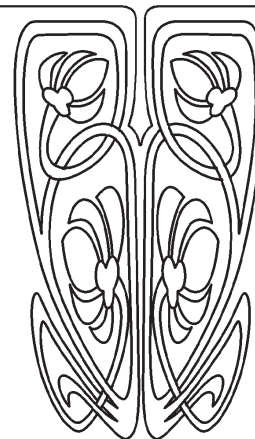
Members of the Editorial Board:

Vasilii V. Anikin (Saratov, Russia)
Nadezhda T. Berberova (Astrakhan, Russia)
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 549.818.9'739'732:542.943

Синтез новых селенорганических гетероциклических соединений: солей 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия

Д. Ю. Диренко, Я. Б. Древко, Б. И. Древко

Диренко Дмитрий Юрьевич, начальник научно-исследовательской испытательной лаборатории, Центральный научно-исследовательский испытательный институт Инженерных войск имени Д. М. Карбышева Минобороны России, Московская область, Красногорский район, пос. Нахабино, haron-11-ru@yandex.ru

Древко Ярослав Борисович, кандидат химических наук, доцент, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, drevko@list.ru

Древко Борис Иванович, доктор химических наук, профессор, Саратовский государственный аграрный университет имени Н. И. Вавилова, drevkobi@mail.ru

Синтез новых гетероциклических селенорганических соединений представляет как теоретическую, так и практическую значимость из-за их высокой биологической активности. Известные методы синтеза шестичленных селенсодержащих гетероциклических соединений позволяют получить только моноарилзамещенные соли тетрагидроселенохромилия. В настоящем исследовании проведены реакции 2-(3-оксо-1,3-диарилпропил)циклогексанонов с селенидом водорода *in situ* в условиях кислотного катализа в среде диэтилового эфира и синтезированы новые соли 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия с выходами 28–50%. Полученные хлорцинкаты 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия практически не растворялись во всех известных и доступных растворителях, что не позволило провести ГХ/МС и ЯМР ¹Н анализы прямым способом, поэтому их идентифицировали, переводя в соответствующие перхлораты известным способом. В ходе анализов ЯМР ¹Н спектров перхлоратов 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия выявлено отсутствие противоречия с данными масс-спектрометрии. Данные ЯМР ¹Н показали, что в спектрах содержатся сигналы ароматических протонов в виде мультиплетов с химическим сдвигом в области 6.61–6.68 м.д. и 7.11–7.33 м.д. Наблюдаются мультиплеты метиленовых групп алициклического фрагмента молекулы с химическим сдвигом в области 0.81–0.92 м.д., 1.18–1.35 м.д., 1.45–1.82 м.д.

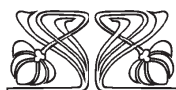
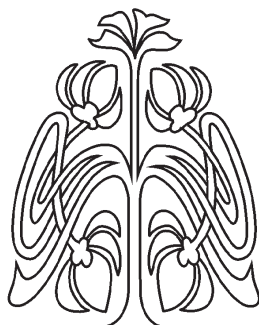
Ключевые слова: соли 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия, синтез, 2-(3-оксо-1,3-диарилпропил)циклогексаноны.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-4-9>

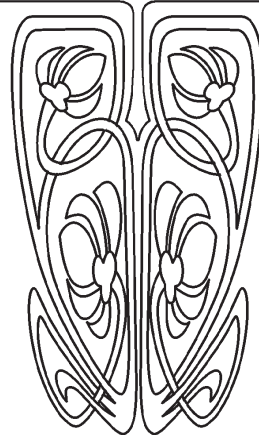
Введение

Селен является ультрамикрэлементом, который играет важную роль в жизнедеятельности человека и животных, и его соединения имеют высокую биологическую активность, поэтому синтез новых селенорганических соединений, а именно солей 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия, является актуальной задачей [1–7].

Известен ряд методов синтеза солей селенопирилия: с использованием газообразного селеноводорода [8, 9]; многостадийным синтезом на основе селенопиронов [10], которые сами получают



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





в несколько стадий с использованием супергидрида лития. Известен метод синтеза солей селенопирилия из арилалифатических или «семициклических» 1,5-дикетонов, основанный на реакции при условии кислотного катализа с селеноводородом, который получается непосредственно в реакционной среде из ZnSe [11, 12]. Недостатком данного метода являлись трудность получения 10–13 N растворов HCl в спиртах и осложнения, которые возникают при использовании «семициклических» 1,5-дикетонов, из-за чего были получены только моноарилзамещенные соли [11]. Наиболее приемлемым способом получения солей селенопирилия являлся синтез на основе взаимодействия арилзамещенных 1,5-дикетонов с селеноводородом, генерируемым *in situ* из селенида цинка в среде уксусной кислоты и диэтилового эфира в присутствии бромистого водорода, однако этим методом не удалось получить соли тетрагидроселенохромилия [13].

Нами была разработана и запатентована методика получения хлорцинкатов 2,4,6-триарилселенопирилия, которая отличалась высокими выходами конечного продукта [14]. Данная методика имела наименьшее количество манипуляций, а также требовала меньшего количества и номенклатуры реактивов. Реакция проводилась в растворе HCl в (C₂H₅)₂O, в котором соли селенопирилия нерастворимы. При таких условиях соли селенопирилия будут выпадать в виде осадка. Кроме того, диэтиловый эфир очень хорошо растворяет ZnCl₂. Реакция с ZnSe протекает только при относительно высоких концентрациях HCl, которые достигались взаимодействием PCl₅ с H₂O. При этом учитывалось, что эфирные растворы HCl не могут содержать последнего более 25% по массе и не должны содержать воды.

Материалы и методы

Качественный и количественный анализ состава реакционных смесей, а также определение индивидуальности и идентификация получаемых соединений осуществлялись с помощью метода ГХ/МС. В работе использовался масс-селективный детектор HP 6890/5975 со следующими исходными условиями: T_{инж} = 200° C; t_{нач} = 3 мин; T_{нач} = 50° C; T_{кон} = 280° C; ΔT = 10° C/мин; газ-носитель – гелий, v = 1 мл/мин. Анализ методом ТСХ выполняли на пластинах ПТСХ, элюент: гексан – эфир, 5 : 1, и гексан – эфир – хлороформ, 3 : 1 : 1, проявитель – пары йода. Спектры ЯМР ¹H записывались на приборе Bruker AV 400 при температуре 20–25° C. Рабочая частота – 400 МГц. Внутренний стандарт – тетраметилсилан, растворитель – дейтерохлороформ.

К 25 мл сухого диэтилового эфира при постоянном перемешивании и охлаждении добавляют 1,69 моль хлорида фосфора (V). Затем в систему по каплям добавляют 2,03 мл дистиллированной воды. В полученную реакционную массу добавляют смесь 0,004 моль 2-(3-оксо-1,3-диарилпропил) циклогексанона (1–4) и 0,005 молей селенида цинка. Перемешивают в течение 15 суток. Реакцию проводят до исчезновения исходного дикетона по ТСХ. После проведения реакции выпавшую соль отфильтровывают на фильтре Шота, промывают сухим диэтиловым эфиром (35–45 мл) и сушат.

Хлорцинкат 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (5). Выход 28%. T_{пл} 160–162° C. Элементный анализ: найдено, %: C 72.78; H 5.01. C₂₁H₁₉SeCl₃Zn. Вычислено, %: C 72.00; H 5.43.

Хлорцинкат 2-(4-метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (6). Выход 50%. T_{пл} 175–177° C. Элементный анализ: найдено, %: C 70.08; H 5.11. C₂₂H₂₁SeOCl₃Zn. Вычислено, %: C 69.47; H 5.53.

Хлорцинкат 2-(4-хлорфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (7). Выход 40%. T_{пл} 189–191° C. Элементный анализ: найдено, %: C 66.08; H 4.11. C₂₁H₁₈SeCl₄Zn. Вычислено, %: C 65.63; H 4.69.

Хлорцинкат 4-(4-парабромфенил)-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (8). Выход 37%. T_{пл} 186–188° C. Элементный анализ: найдено, %: C 57.98; H 4.91. C₂₁H₁₈SeBrCl₃Zn. Вычислено, %: C 58.74; H 4.20.

К 0,0016 моль соли хлорцинката 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (5–8) прикапывают 20 мл 57% хлорной кислоты. Нагревают полученную реакционную массу на водяной бане в течение 20 мин до полного растворения осадка. Затем смесь охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают на фильтре Шота и промывают 10 мл диэтилового эфира.

Перхлорат 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (9). Выход 42%. T_{пл} 126–128° C. Элементный анализ: найдено, %: C 56.79; H 3.72. C₂₁H₁₉SeO₄Cl. Вычислено, %: C 56.00; H 4.22. ЯМР ¹H спектр (400 МГц, CDCl₃), δ, м.д.: 0.81–0.92 (м., 2H, CH₂); 1.18–1.35 (м., 1H, CH₂); 1.45–1.82 (м., 1H, CH₂); 6.61–6.68 (м., 2H, H Ar); 7.11–7.33 (м., 8H, H Ar), 7.53 м.д. (уш. с., 1H, β-H). МС (ЭУ): m/z 450 (M)⁺.

Перхлорат 2-(4-метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (10). Выход 33%. T_{пл} 130–132° C. Элементный анализ: найдено, %: C 54.39; H 4.87. C₂₂H₂₁SeO₅Cl. Вычислено, %: C 55.00; H 4.38. ЯМР ¹H спектр



(400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.83–0.94 (м., 2H, CH_2); 1.18–1.35 (м., 1H, CH_2); 1.46–1.83 (м., 1H, CH_2); 3.85 (с, 3H, O CH_3); 6.62–6.69 (м., 2H, H Ar); 7.12–7.34 (м., 8H, H Ar), 7.53 м.д. (уш. с., 1H, β -H). МС (ЭУ): m/z 480 (M)⁺.

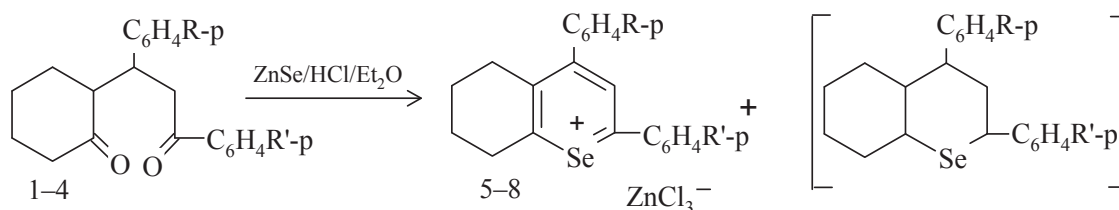
Перхлорат 2-(4-хлорфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (11). Выход 38%. $T_{\text{пл}}$ 158–160° С. Элементный анализ: найдено, %: С 52.45; Н 3.14. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{SeO}_4\text{Cl}_2$. Вычислено, %: С 51.96; Н 3.71. ЯМР ¹Н спектр (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.82–0.93 (м., 2H, CH_2); 1.19–1.36 (м., 1H, CH_2); 1.46–1.84 (м., 1H, CH_2); 6.62–6.69 (м., 2H, H Ar); 7.12–7.35 (м., 8H, H Ar), 7.54 м.д. (уш. с., 1H, β -H). МС (ЭУ): m/z 484 (M)⁺ (для $\text{Se}^{80}\text{Cl}^{35}$, $\text{Se}^{78}\text{Cl}^{37}$).

Перхлорат 4-(4-бромфенил)-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (12). Выход 40%.

$T_{\text{пл}}$ 143–145° С. Элементный анализ: найдено, %: С 47.99; Н 2.87. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{SeO}_4\text{BrCl}$. Вычислено, %: С 47.64; Н 3.40. ЯМР ¹Н спектр (400 МГц, CDCl_3), δ , м.д.: 0.81–0.93 (м., 2H, CH_2); 1.17–1.34 (м., 1H, CH_2); 1.44–1.82 (м., 1H, CH_2); 6.60–6.67 (м., 2H, H Ar); 7.10–7.34 (м., 8H, H Ar), 7.54 м.д. (уш. с., 1H, β -H). МС (ЭУ): m/z 528 (M)⁺ (для $\text{Se}^{80}\text{Br}^{79}$, $\text{Se}^{78}\text{Br}^{81}$).

Результаты и их обсуждение

Мы решили воспользоваться основами методики, разработанной для синтеза триарилзамещенных солей селенопирилия [14], для получения из 2-(3-оксо-1,3-диарилпропил)циклогексанонов солей 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия, которые до настоящего времени в литературе не описаны. Реакция протекала по следующей схеме.



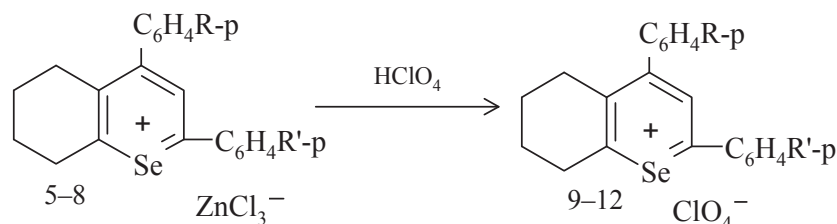
1,5 R=R'=H; 2,6 R=H, R'=OCH₃; 3,7 R=H, R'=Cl; 4,8 R=Br, R'=H

В реакционной среде, содержащей $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и HCl, скорость растворения ZnSe (с выделением H_2Se) высока, однако ниже скорости реакции гетероциклизации, что обеспечивает безопасные условия при проведении такого эксперимента.

Селенодекалины, которые должны были получаться в виде второго продукта реакции, в индивидуальном состоянии выделены не были из-за наличия в реакционной смеси большого количества примесей восстановленных продуктов. Их удалось идентифицировать только хроматографическим методом, имея в качестве стандартного образца селенодекалина, полученные ионным гидрированием [15] соответствующих 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидро-4H-селенохроменов [16].

Применяя указанный способ, были получены хлорцинкаты: 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (5), 2-(4-метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (6), 2-(4-хлорфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (7), 4-(4-бромфенил)-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (8) с выходами 28–50%, которые практически не растворялись во всех известных и доступных растворителях, что не позволило провести ГХ/МС и ЯМР ¹Н анализы прямым способом, поэтому их идентифицировали, переводя в соответствующие перхлораты.

Синтез перхлоратов проводили по методикам, разработанным для триарилзамещенных солей селенопирилия [11].



5,9 R=R'=H; 6,10 R=H, R'=OCH₃; 7,11 R=H, R'=Cl; 8,12 R=Br, R'=H



В ходе анализов ЯМР ^1H спектров соединений **9–12** выявлено отсутствие противоречия с данными масс-спектрометрии. Данные ЯМР ^1H показали, что в спектрах содержатся сигналы ароматических протонов в виде мультиплетов с химическим сдвигом в области 6.61–6.68 м.д. и 7.11–7.33 м.д. Наблюдаются мультиплеты метиленовых групп алициклического фрагмента молекулы с химическим сдвигом в области 0.81–0.92 м.д., 1.18–1.35 м.д., 1.45–1.82 м.д. У соединения **9** был зафиксирован сигнал β -протона в виде уширенного синглета с химическим сдвигом 7.53 м.д. При проведении анализа методом ГХ/МС перхлораты 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия аналогично моноциклическим солям селенопирилия [17] претерпевали термическую перегруппировку на инжекторе хроматографа с образованием соответствующих 4,5-тетраметил-2-ароилселенофенов.

Таким образом, нами были получены соответствующие соли: перхлорат 2,4-дифенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (**9**) (выход 42%), перхлорат 2-(4-метоксифенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (**10**) (выход 33%), перхлорат 2-(4-хлорфенил)-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (**11**) (выход 38%) и перхлорат 4-(4-бромфенил)-2-фенил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромилия (**12**) (выход 40 %), которые были идентифицированы при помощи методов ГХ/МС, ЯМР ^1H и элементного анализа.

Список литературы

1. *Ha Herena Y., Alfulajj Naghum, Berry Marla J., Seale Lucia A.* From Selenium Absorption to Selenoprotein Degradation // *Biological Trace Element Research*. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019. DOI: 10.1007/s12011-019-01771-x
2. *Ying Huimin, Zhang Yan.* Systems Biology of Selenium and Complex Disease // *Biological Trace Element Research*. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019. DOI: 10.1007/s12011-019-01781-9
3. *De Rosa Viviana, Pinar Erkekog Lu, Forestier Anne, Favie Alain, Hincal Filiz, Diamond Alan M., Douki Thierry, Rachidi Walid.* Low doses of selenium specifically stimulate the repair of oxidative DNA damage in LNCaP prostate cancer cells // *Free Radical Research*. 2012. February. Vol. 46, № 2. P. 105–115. DOI: 10.3109/10715762.2011.647009
4. *Sneddon Alan A.* Selenium and vascular health // *Pure Appl. Chem*. 2012. Vol. 84, № 2. P. 239–248. DOI: 10.1351/PAC-CON-11-09-01
5. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Селен / Всемирная организация здравоохранения. Женева, 1989. 270 с.
6. *Панкратов А. Н., Цивилева О. М., Цымбал О. А., Древо Я. Б., Гумский Р. С., Маракаева А.В.* Выяснение возможности взаимодействия органических селенидов и соли дигидроселенохромилия с дифенилпикрилгидразилом // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 39–49. DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-1-39-49
7. *Федотова О. В., Линькова Е. И., Назаров В. А., Леонтьев Ю. Г., Гусакова Н. Н.* Новые селеноорганические соединения как биологически активные вещества для повышения стресс-устойчивости зерновых и цветочных культур к тяжелым металлам // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2012. Т. 12, вып. 1. С. 6–10.
8. *Kuthan J., Šcebek P., Böhm S.* Developments in the chemistry of thiopyrans, selenopyrans, and teluopyrans // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1994. Vol. 59. P. 179–244.
9. *Doddi G., Gianfranco E.* Thiopyrylium, Selenopyrylium, and Telluopyrylium Salts // *Advances in Heterocyclic Chemistry*. 1994. Vol. 60. P. 65–195.
10. *Detty M. R., Murray B. J., Seidberg M. D.* Preparation of 2,6-difenyл-4H-chalcogenopyran-4-ones // *J. Org. Chem*. 1982. Vol. 47. P. 1968–1969.
11. *Древо Б. И., Фоменко Л. А., Смушкин М. И., Жуков О. И., Харченко В. Г.* Синтез солей 5,6-полиметилселенопирилия // *Химия гетероцикл. соед.* 1994. № 4. С. 569.
12. *Sommen Geoffroy L., Thomae David.* Utility of Hydrogen Selenide and Its Related Salts for the Synthesis of Selenium-Containing Heterocycles // *Current Organic Synthesis*. 2010. Vol. 7, № 1. P. 44–61.
13. *Elsherbini M., Hamama W. S., Zoorob H. H.* Recent Advances in the Chemistry of Selenium-Containing Heterocycles : Six-Membered Ring Systems // *Coordination Chemistry Reviews*. 2017. Vol. 330. P. 110–126. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.09.016
14. Пат. 2367658 Российская Федерация, МКП C07D 345/00. Способ получения хлорцинкатов 2,4,6-триарилселенопирилия / Б. И. Древо, Д. В. Тимофеев, Д. Ю. Диренко, А. В. Комиссаров, А. Ф. Алмаева. Заявл. 30.07.2007 № 2007129214/04; Опубл. 20.09.2009 // *Изобретения. Полезные модели*. 2009. Бюл. № 26.
15. *Putta V. P. R. K., Gujjarappa R., Tyagi U., Malakar C. C., Pujar P. P.* A metal and base-free domino protocol for the synthesis of 1,3-benzoselenazines, 1,3-benzothiazines and related scaffolds // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2019. Vol. 17, № 9. P. 2516–2528. DOI: 10.1039/c8ob03058h
16. *Ručilová V., Sural M.* Recent advances in the applications of triethylsilane in organic synthesis // *Synthesis*. 2018. Vol. 50, № 19. P. 3809–3824. DOI: 10.1055/s-0037-1610107
17. *Древо Б. И., Сучкова Е. В., Баранчикова Г. А., Мандыч В. Г.* Новая термическая перегруппировка солей 2,4,6-триарил(тио)селенопирилия // *Изв. Академии наук. Сер. химическая*. 2006. Т. 55, № 10. С. 1800–1801.



Образец для цитирования:

Диренко Д. Ю., Древки Я. Б., Древки Б. И. Синтез новых селенорганических гетероциклических соединений: солей 2,4-диарил-5,6,7,8-тетрагидроселенохромиллия // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 4–9. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-4-9>

The Synthesis of New Organoselenium Heterocyclic Compounds: 2,4-Diaryl-5,6,7,8-Tetrahydro-selenochromilium's Salts

D. Yu. Direnko, Ya. B. Drevko, B. I. Drevko

Dmitriy Yu. Direnko, <https://orcid.org/0000-0001-7431-6313>, FSBE «CRTIMET» of the Russian Ministry of Defense, 2 Carbyshev St., Nahabino, Krasnogorskiy district, Moscow region 143432, Russia, haron-11-ru@yandex.ru

Yaroslav B. Drevko, <https://orcid.org/0000-0003-4007-2140>, Saratov State Agrarian University named after N. I. Vavilov, 335 Sokolovaya St., Saratov 410005, Russia, drevko@list.ru

Boris I. Drevko, <https://orcid.org/0000-0002-7025-1097>, Saratov State Agrarian University named after N. I. Vavilov, 335 Sokolovaya St., Saratov 410005, Russia, drevkobi@mail.ru

The synthesis of novel organoselenium heterocyclic compounds is of great theoretical and practical interest because of high biological activity. The known methods of synthesis of hexatomic selenium containing heterocyclic compounds allow us to obtain only monoaryl-substituted tetrahydro-selenochromilium salts. In this study, the reactions of 2-(3-oxo-1-aryl-3-phenylpropyl) cyclohexanones were carried out with hydrogen selenide in situ under conditions of acid catalysis in diethyl ether. Also the new 2,4-diaryl-5,6,7,8-tetrahydro-selenochromilium salts were synthesized with the corresponding yields of 28–50%. The synthesized 2,4-diaryl-5,6,7,8-tetrahydro-selenochromilium chlorozincate practically didn't dissolve in all known and available solvents. This fact didn't allow us to carry out the GC-MS and the ¹H NMR directly. Therefore, the salts were identified by converting them into the corresponding perchlorates using the known method. While analyzing ¹H NMR spectra of 2,4-diaryl-5,6,7,8-tetrahydro-selenochromilium perchlorates it was revealed that they were corresponded to the data of mass spectrometry. The data of ¹H NMR showed that the spectra contain the aromatic protons in the form of multiplets with chemical shifts in the fields of 6.61–6.68 ppm and 7.11–7.33 ppm. Also signals of multiplets of methylene groups of alicyclic fragment of the molecule with chemical shifts in the fields of 0.81–0.92 ppm, 1.18–1.35 and 1.45–1.82 ppm were observed.

Keywords: 2,4-Diaryl-5,6,7,8-tetrahydro-selenochromilium's salts; Synthesis; 2-(3-Oxo-1,3-diarylpropyl)cyclohexanones.

References

1. Ha Herena Y., Alfulaij Naghum, Berry Marla J., Seale Lucia A. From Selenium Absorption to Selenoprotein Degradation. *Biological Trace Element Research*. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019. DOI: 10.1007/s12011-019-01771-x
2. Ying Huimin, Zhang Yan. Systems Biology of Selenium and Complex Disease. *Biological Trace Element Research*. Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature 2019. DOI: 10.1007/s12011-019-01781-9
3. De Rosa Viviana, Pinar Erkekog Lu, Forestier Anne, Favie Alain r, Hincal Filiz, Diamond Alan M., Douki Thierry, Rachidi Walid. Low doses of selenium specifically stimulate the repair of oxidative DNA damage in LNCaP prostate cancer cells. *Free Radical Research*, 2012, February, vol. 46, no. 2, pp. 105–115. DOI: 10.3109/10715762.2011.647009
4. Sneddon Alan A. Selenium and vascular health. *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, no. 2, pp. 239–248. DOI: 10.1351/PAC-CON-11-09-01
5. *Gigienicheskie kriterii sostoyaniya okruzhayushchei sredy. Selen* [Hygienic Criteria of the Environment State. 58. Selenium]. Geneva, The World Health Organization, 1989. 270 p.
6. Pankratov A. N., Tsivileva O. M., Tsybmal O. A., Drevko Ya. B., Tumskii R. S., Marakaeva A. V. Exploration of Possibilities for Organic Selenides and Dihydro-selenochromilium Salt Interaction with Diphenylpicrylhydrazyl. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 39–49 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-1-39-49
7. Fedotova O. V., Lin'kova E. I., Nazarov V. A., Leontiev Yu. G., Gusakova N. N. Novel Selenium-Organic Compounds as Biologically Active Substances for Enhancing the Stress Stability of Grain and Flower Cultures to Heavy Metals. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2012. vol. 12, iss. 1. pp. 6–10 (in Russian).
8. Kuthan J., Šcebek P., Böhm S. Developments in the chemistry of thiopyrans, selenopyrans, and telluropyrans. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1994, vol. 59, pp. 179–244.
9. Doddi G., Gianfranco E. Thiopyrylium, Selenopyrylium, and Telluropyrylium Salts. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 1994, vol. 60, pp. 65–195.
10. Detty M. R., Murray B. J., Seidberg M. D. Preparation of 2,6-difenyl-4H-chalcogenopyran-4-ones. *J. Org. Chem.*, 1982, vol. 47, pp. 1968–1969.
11. Drevko B. I., Fomenko L. A., Smuhskin M. I., Zhukov O. I., Kharchenko V. G. Synthesis of 5,6-polymethyleneselenopyryllium salts. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1994, vol. 30, no. 6, pp. 503–504.
12. Sommen Geoffroy L., Thomae David. Utility of Hydrogen Selenide and Its Related Salts for the Synthesis of



- Selenium-Containing Heterocycles. *Current Organic Synthesis*, 2010, vol. 7, no. 1, pp. 44–61.
13. Elsherbini M., Hamama W. S., Zoorob H. H. Recent Advances in the Chemistry of Selenium-Containing Heterocycles: Six-Membered Ring Systems. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, vol. 330, pp. 110–126. DOI: 10.1016/j.ccr.2016.09.016
14. Pat. 2367658 RF, MPK C07D 345/00. Sposob polucheniya soley selenopyriliya [The method of obtaining salts zeelenopyrilia]. Drevko B. I., Timofeev D. V., Drenko D. Yu., Komissarov A. V., Almaeva A. F. Zayavleno 30.07.2007 № 2007129214/04; Published 20.09.2009, bull. № 26.
15. Putta V. P. R. K., Gujjarappa R., Tyagi U., Malakar C. C., Pujar P. P. A metal and base-free domino protocol for the synthesis of 1,3-benzoselenazines, 1,3-benzothiazines and related scaffolds. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2019, vol. 17, no. 9, pp. 2516–2528. DOI: 10.1039/c8ob03058h
16. Ručilová V., Soural M. Recent advances in the applications of triethylsilane in organic synthesis. *Synthesis*, 2018, vol. 50, no. 19, pp. 3809–3824. DOI: 10.1055/s-0037-1610107
17. Drevko B. I., Suchkova E. V., Baranchikova G. A., Mandych V. G. New rearrangement of 2,4,6-triarylthio(seleno)pyrylium salts. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2006, vol. 55, no. 10, pp. 1800–1801 (in Russian).

Cite this article as:

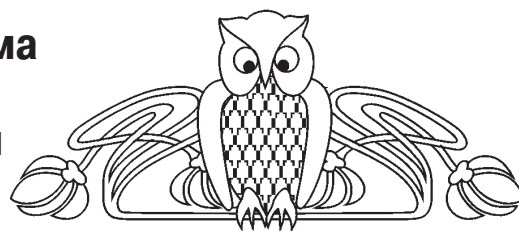
Drenko D. Yu., Drevko Ya. B., Drevko B. I. The Synthesis of New Organoselenium Heterocyclic Compounds: 2,4-Diaryl-5,6,7,8-Tetrahydroselenochromilium's Salts. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 4–9 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-4-9>



УДК 543:615.33

Исследование поведения цефиксима в водных и биологических средах спектрофотометрическим методом

Е. Г. Кулапина, О. И. Кулапина, В. Д. Анкина



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

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

Анкина Влада Денисовна, студент лечебного факультета, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, vlada.ankina@mail.ru

Проведено исследование поведения цефиксима в биосредах спектрофотометрическим методом. Показано, что максимум светопоглощения цефиксима на фоне ротовой жидкости наблюдается при $\lambda = 292$ нм, для сыворотки крови – при $\lambda = 289$ нм. Интервал линейной зависимости оптическая плотность – концентрация цефиксима составляет 3–50 мкг/мл. Выявлены оптимальные условия осаждения белков в исследуемых биосредах. Показано, что наблюдается корреляция между максимальной длиной волны (λ_{max} , нм) и оптической плотностью (A_{max}) для спектров поглощения цефиксима на фоне сыворотки крови (с дополнительным осаждением белков) и ротовой жидкости (с осаждением белков), т. е. поведение антибиотика в исследуемых биосредах аналогичное, что свидетельствует о возможности определения цефиксима в ротовой жидкости больных. Для оценки возможности применения спектрофотометрического определения цефиксима в лекарственных препаратах исследовано поведение цефиксима в водных средах. Определены диапазоны линейности и предел обнаружения антибиотика. Выявлено влияние кислотности среды на спектроскопические характеристики цефиксима. Установлено, что водные растворы антибиотика имеют различную кислотность pH 2,90–5,04 в зависимости от концентрации 10–50 мкг/мл. Показана возможность спектрофотометрического определения цефиксима в водных и биологических средах.

Ключевые слова: цефиксим, водные среды, ротовая жидкость, сыворотка крови, спектрофотометрия.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-10-15>

Введение

Антибиотики – вещества, которые продуцируются микроорганизмами и подавляют рост других микроорганизмов или уничтожают их. Некоторые антибиотики оказывают сильное подавляющее действие на рост и размножение

бактерий, при этом относительно мало повреждают или вовсе не повреждают клетки макроорганизма и поэтому применяются в качестве лекарственных средств. В настоящее время антибиотики являются препаратами, наиболее широко используемыми в клинической практике для лечения больных с различными инфекционными процессами [1].

Бета-лактамы (β-лактамы) – самая большая группа антимикробных препаратов, которая составляет 25% от общего числа антибактериальных препаратов. Эта группа включает множество наименований, объединенных наличием в их химической структуре β-лактамного кольца, отвечающего за антимикробную активность; при разрушении β-лактамного кольца антимикробная активность препарата теряется. Основные особенности и преимущества перед другими группами лекарственных средств связаны со способностью этих препаратов подавлять рост возбудителей инфекций без серьезного побочного воздействия на организм больного [2].

Большую часть β-лактамных антибиотиков составляют пенициллины и цефалоспорины. В основном это препараты для парентерального применения, которые в настоящее время занимают ведущее место при лечении различных инфекций в стационаре. Цефиксим является полусинтетическим цефалоспорином III поколения для перорального применения, обладает широким спектром действия. Цефиксим действует бактерицидно, угнетая синтез клеточной мембраны, устойчив к действию β-лактамаз, продуцируемых большинством грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Для определения цефиксима в лекарственных препаратах используется спектрофотометрия [3], кинетическая спектрофотометрия [4], спектрофлуоресценция [5], циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия [6, 7]. Практически не описано определение цефиксима в биосредах. В литературе имеются сведения об определении лекарственных препаратов в крови и слюне [8].

Настоящая работа посвящена исследованию поведения цефиксима в водных средах, в смешанной слюне (жидкости ротовой полости –



ЖРП) и сыворотке крови практически здоровых людей спектрофотометрическим методом, установлению корреляции содержания цефиксима в исследуемых биосредах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны смешанная слюна (жидкость ротовой полости – ЖРП), сыворотка крови.

В работе использовались капсулы цефиксима (Cefix) (Хикма фармасьютикалс, Иордания), активное вещество – [6R-[бальфа,7бета(Z)]]-7-[[[(2-амино-4-тиазолил)](карбоксиметокси)имино]ацетил]амино]-3-этенил-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]октен-2-ен-2-карбоновая кислота (C₁₆H₁₅N₅S₂O₇, молярная масса 453,5 г/моль, Cefix) (рис. 1.)

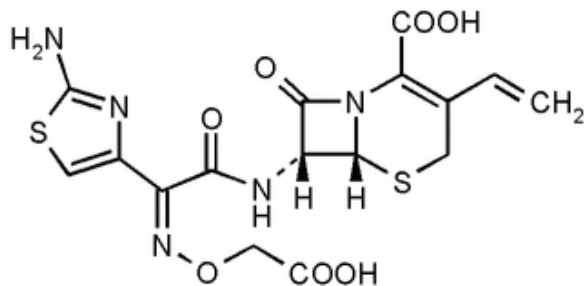


Рис. 1. Структурная формула цефиксима
Fig. 1. Structural formula of cefixime

Препарат имеет замещающую гидроксимино-аминотиазоловую боковую цепь в положении 7. Это обеспечивает, по сравнению с представителями антибиотиков I–II поколений, высокую стабильность к β-лактамазам широкого спектра действия. Дополнительно введенная метоксииминогруппа еще больше повышает устойчивость к β-лактамазам грамотрицательных бактерий.

Раствор цефиксима 1 мг/мл готовили путем растворения навески препарата в небольшом количестве дистиллированной воды, фильтровали, промывали осадок на фильтре дистиллированной водой до 25 мл. Для отделения вспомогательных веществ можно рекомендовать также центрифугирование навески пробы в небольшом количестве дистиллированной воды с последующим промыванием осадка дистиллированной водой. Объем промывных вод вместе с объемом исходной пробы – 25 мл. В дополнительных порциях промывных вод (на фильтре и при центрифугировании) полосы поглощения цефиксима отсутствуют. Раствор концентрации 100 мкг/мл готовили разбавлением исходного. Использовали

свежеприготовленные растворы цефиксима, так как антибиотик гидролизуется [2].

В работе использовали хлоридно-аммиачные буферные растворы (рН 3–9), стандартный 0,1 М раствор хлористоводородной кислоты, 0,1 М раствор гидроксида натрия, 0,5% раствор сульфата цинка.

Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1800, совмещенном с IBM PC, использовали кюветы из кварцевого стекла. Контроль кислотности проводили на рН-метре рХ-150Мп, погрешность измерения ±0,01 рН. Для отделения белковых компонентов из биосред использовали центрифугу Wirowka MPW-6.

Исследования проведены для группы практически здоровых лиц ($n = 8$, средний возраст 21 ± 2 года).

Пробоподготовка ЖРП. Отбор проб смешанной слюны у практически здоровых людей осуществляли путем сплевывания ротовой жидкости в чистые сухие полиэтиленовые пробирки. Пробы отбирали спустя 1–2 ч после приема пищи, перед сбором ротовую полость ополаскивали водой. Пробу ЖРП центрифугировали в течение 15 мин при 3500 об/мин. Затем к 7,5 мл центрифугата добавляли 0,5 мл гидроксида натрия ($c = 0,12$ моль/л) и 2,5 мл сульфата цинка ($c = 5,4$ г/л); центрифугировали в течение 15 мин при 3500 об/мин; после осаждения белков отбирали надосадочную жидкость.

Пробоподготовка сыворотки крови. Для осаждения белков в сыворотке крови необходимы 1 мл гидроксида натрия ($c = 0,12$ моль/л) и 4 мл сульфата цинка ($c = 5,4$ г/л) на 5 мл пробы. Смесь нагревали на водяной бане в течение 5 мин при $t = 60^\circ \text{C}$, затем центрифугировали 15 мин при 3500 об/мин и к центрифугату добавляли еще 0,5 мл гидроксида натрия ($c = 0,12$ моль/л) и 1 мл сульфата цинка ($c = 5,4$ г/л). Снова центрифугировали 15 мин при 3500 об/мин.

Дозатором отбирали 0,1–0,8 мл раствора цефиксима ($c = 100$ мкг/мл), до 3 мл добавляли центрифугат ЖРП или сыворотки крови. Снимали спектры поглощения цефиксима относительно биосред без добавки антибиотика.

Строили градуировочные графики в координатах оптическая плотность–концентрация цефиксима, мкг/мл. Статистическую обработку проводили согласно [9].

Результаты и их обсуждение

Цефалоспорины в растворенном состоянии неустойчивы. Стабильность растворов цефалоспоринов зависит от таких факторов,



как температура, рН раствора и др. Нами установлено, что водные растворы цефиксима устойчивы в течение суток. В данной работе спектрофотометрическим методом проведено исследование поведения цефиксима на фоне смешанной слюны и сыворотки крови практически здоровых людей.

Максимум светопоглощения цефиксима на фоне ЖРП наблюдается при $\lambda = 292$ нм (рис. 2), для сыворотки крови при $\lambda = 289$ нм (рис. 3). Интервал линейной зависимости оптическая плотность – концентрация цефиксима составляет 3–50 мкг/мл. Растворы цефиксима в ротовой жидкости устойчивы в течение суток.

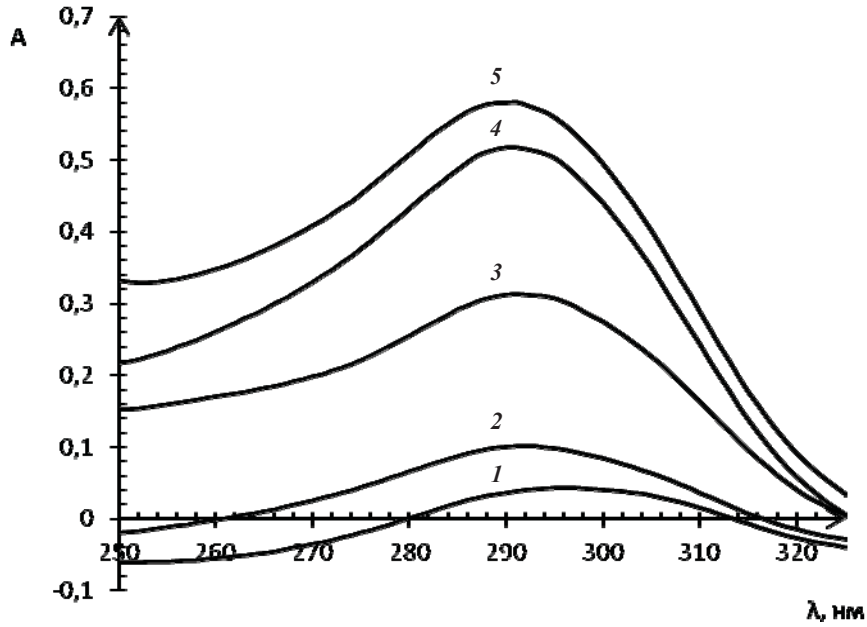


Рис. 2. Спектры поглощения цефиксима на фоне ротовой жидкости, C_{Cefix} , мкг/мл: 1 – 3.33; 2 – 6.66; 3 – 10.00; 4 – 13.33; 5 – 16.67
Fig. 2. Absorption spectra of cefixime on the background of oral liquid, C_{Cefix} , mkg/ml: 1 – 3.33; 2 – 6.66; 3 – 10.00; 4 – 13.33; 5 – 16.67

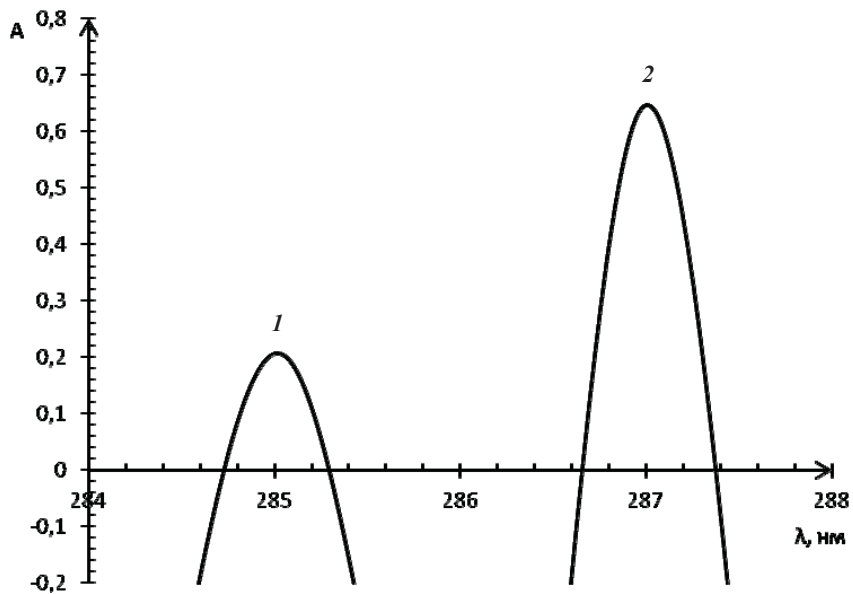


Рис. 3. Спектры поглощения цефиксима на фоне сыворотки крови с осаждением белков, C_{Cefix} , мкг/мл: 1 – 10.00; 2 – 16.67
Fig. 3. Absorption spectra of cefixime on the background of blood serum with protein precipitation, C_{Cefix} , μg/ml: 1 – 10.00; 2 – 16.67



Для оценки правильности определения цефиксима в ротовую жидкость вносили добавки антибиотика (20, 30, 40 мкг), проводили пробы через все стадии пробоподготовки. Снимали спектры поглощения. По градуировочному графику определяли концентрацию антибиотика (таблица).

Оценка правильности определения цефиксима на фоне ЖРП ($n = 3, P = 0,95$)

Assessment of the correctness of the definition of cefixime on the background of LRT ($n = 3, P = 0.95$)

Введено, мкг/мл / Introduced, mkg/ml	Найдено, мкг/мл / Found, mkg/ml	S_r	Относительная погрешность определения, D, % / Relative error of definition, D, %
20	20,3 ± 0,9	0,02	1,5
30	30,2 ± 0,6	0,01	0,7
40	40,3 ± 0,8	0,01	0,8

Данные таблицы свидетельствуют, что введенные содержания цефиксима соответствуют найденным (относительная погрешность не превышает 1,5%).

Показано, что наблюдается корреляция между λ_{max} , нм и A_{max} для спектров поглощения

цефиксима на фоне сыворотки крови (с дополнительным осаждением белков) и ЖРП (с осаждением белков), т. е. поведение антибиотика в исследуемых биосредах аналогичное. Последнее свидетельствует о возможности определения антибиотика в ротовой жидкости больных.

Для оценки возможности применения спектрофотометрического определения цефиксима в лекарственных препаратах исследовано поведение антибиотика в водных средах.

Спектры поглощения водных растворов цефиксима имеют максимум светопоглощения при $\lambda = 292$ нм. При указанной длине волны наблюдается прямолинейная зависимость оптическая плотность – концентрация антибиотика. Диапазон определяемых содержаний цефиксима в водных растворах составляет 1–50 мкг/мл.

Для растворов цефиксима ($C = 30$ мкг/мл) снимали спектры поглощения во времени (рис. 4). Показано, что происходит возрастание оптической плотности от времени хранения растворов цефиксима.

Цефиксим – амфотерный антибиотик с карбоксильными и аминотиазольными группами.

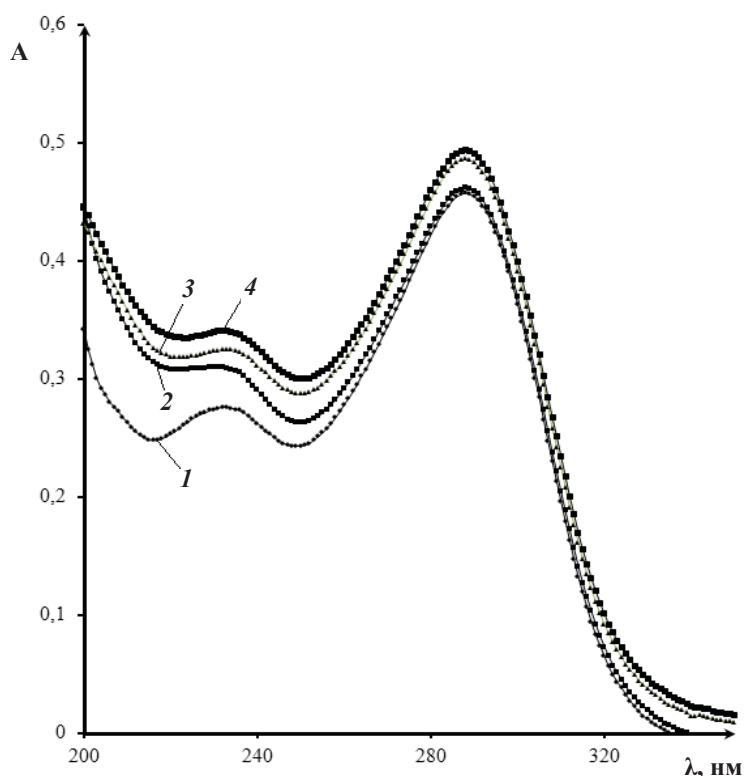


Рис. 4. Спектры поглощения водных растворов цефиксима ($c = 30$ мкг/мл) во времени: 1 – 24 ч; 2 – 48 ч; 3 – 6 сут.; 4 – 8 сут.

Fig. 4. Absorption spectra of aqueous cefixime solutions ($c = 30 \mu\text{g/ml}$) over time: 1 – 24 hours; 2 – 48 hours; 3 – 6 days; 4 – 8 days



Слабоосновный атом азота тиазольного цикла способен принимать протон. Этот антибиотик существует в виде катиона (в сильнокислой среде), цвиттер-иона (в слабокислой) и аниона (в нейтральной и щелочной) [10]. Установлено, что водные растворы цефиксима имеют различную кислотность $pH = 2,90-5,04$ в зависимости от концентрации (10–50 мкг/мл).

Исследовано поведение цефиксима при различной кислотности среды ($pH = 2,92-8,70$ при добавлении соляной кислоты или гидроксида натрия). На спектрах наблюдается две полосы поглощения, причем происходит смещение λ_{max} при различной кислотности среды. Наблюдается уменьшение оптической плотности с возрастанием pH ($\lambda_{max} = 286$ нм) (рис. 5).

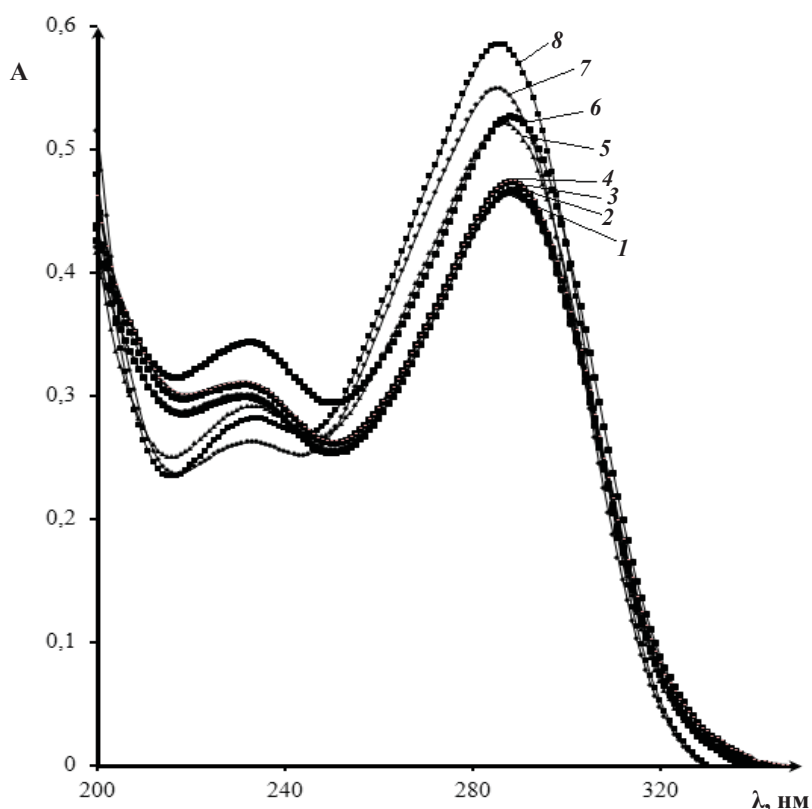


Рис. 5. Спектры поглощения водных растворов цефиксима ($c = 20$ мкг/мл) при различной кислотности среды pH : 1 – 2,92; 2 – 3,20; 3 – 4,00; 4 – 5,24; 5 – 6,50; 6 – 6,90; 7 – 7,70; 8 – 8,70

Fig. 5. Absorption spectra of cefixime aqueous solutions ($c = 20$ $\mu\text{g/ml}$) at different acidity of pH medium: 1 – 2,92; 2 – 3,20; 3 – 4,00; 4 – 5,24; 5 – 6,50; 6 – 6,90; 7 – 7,70; 8 – 8,70

Таким образом, исследовано поведение цефиксима спектрофотометрическим методом в ротовой жидкости и сыворотке крови практически здоровых людей. Методика отличается экспрессностью определения активной концентрации антибиотика в широком концентрационном интервале 3–50 мкг/мл и дает возможность определения цефиксима в смешанной слюне больных при инфекционных заболеваниях.

Показана возможность определения цефиксима в водных растворах, что может быть использовано при контроле качества фармацевтических препаратов.

Список литературы

1. Яковлев В. П. Антибактериальная терапия // Антибиотики и химиотер. 2003. Т. 48, № 7. С. 3–4.
2. Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М.: Наука, 2004. 528 с.
3. Ahmed S. M. A., Elbashir A. A., Aboul-Enein H. Y. New spectrophotometric method for determination of cephalosporins in pharmaceutical formulations // Arab. J. Chem. 2011. Vol. 76. P. 332–346.
4. El-Shaboury S. R., Mohamed F. A., Saleh G. A., Rageh A. H. Analysis of cephalosporin antibiotics // J. Pharm. Biomed. Anal. 2007. Vol. 45. P. 1–19.
5. Shah J., Rasul M. J., Shah S. Spectrofluorimetric method



- for determination and validation of cefixime in pharmaceutical preparations through derivatization with 2-cyanoacetamide // *J. Fluores.* 2011. Vol. 21, № 2. P. 579–585.
6. Jain R., Gupta V. K., Jadon N., Radhapyari K. Voltammetric determination of cefixime in pharmaceuticals and biological fluids // *Anal. Biochem.* 2010. Vol. 407, № 1. P. 79–88.
 7. Ojani R., Raoof J.-B., Zamani S. A novel sensor for cephalosporins based on electrocatalytic oxidation by poly(o-anisidine)/SDS/Ni modified carbon paste electrode // *Talanta.* 2010. Vol. 81, № 4–5. P. 1522–1528.
 8. Кондратенко С. Н., Стародубцев А. К., Золкина И. В., Ковачевич И. В., Кондратенко Н. А., Сенник Б. А. Методики моделирования фармакокинетики некоторых лекарственных средств по динамике их распределения в слюне // *Биомедицинская химия.* 2014. Т. 60, № 2. С. 221–222.
 9. Реброва О. Ю. Статистический анализ медицинских данных. М.: МедиаСфера, 2002. 312 с.
 10. Алексеев В. Г. Бионеорганическая химия пенициллинов и цефалоспоринов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2009. 104 с.

Образец для цитирования:

Кулапина Е. Г., Кулапина О. И., Анкина В. Д. Исследование поведения цеффиксима в водных и биологических средах спектрофотометрическим методом // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 1. С. 10–15. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-10-15>

The Research of the Behavior of Cefixime in Aquatic and Biological Media by Spectrophotometric Method

E. G. Kulapina, O. I. Kulapina, V. D. Ankina

Elena G. Kulapina, <https://orcid.org/0000-0002-5644-5039>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, kulapinaeg@mail.ru

Olga I. Kulapina, <https://orcid.org/0000-0002-4101-1877>, Saratov State Medical University, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia, olgakulapina@mail.ru

Vlada D. Ankina, <https://orcid.org/0000-0001-8733-3710>, Saratov State Medical University, 112 Bolshaya Kazachya St., Saratov 410012, Russia, vlada.ankina@mail.ru

The research of behavior of cefixime in biological media was conducted by spectrophotometric method. It was shown that the maximum of light absorption of cefixime against the background of oral fluid is observed at $\lambda = 292$ nm and for blood serum at $\lambda = 289$ nm. The interval of linear dependence optical density – concentration of cefixime is 3–50 mg/ml. The optimal conditions of precipitation of proteins in the studied biological media were revealed. It was shown that the correlation between the maximum wavelength (λ_{max} , nanometer) and the optical density (A_{max}) for absorption spectra of cefixime is observed in blood serum (with additional precipitation of proteins) and oral liquid (with precipitation of proteins), i.e. behavior of an antibiotic in the studied biological media is similar. This fact indicates the possibility of identification of cefixime in oral fluid of patients. The behavior of cefixime in aquatic media is investigated to assess the possibility of using spectrophotometric identification of cefixime in medicines. Ranges of linearity and the limit of detection of an antibiotic are determined. Influence of acidity of media on spectroscopic characteristics of cefixime was revealed. It was found that aqueous solutions of an antibiotic have various acidity pH 2.90–5.04 depending on concentration 10–50 mg/ml. The possibility of spectrophotometric identification of cefixime in aquatic and biological media was shown.

Keywords: cefixime, aqueous media, oral fluid, blood serum, spectrophotometry.

References

1. Yakovlev V. P. Antibacterial Therapy. *Antibiotics and Chemother.*, 2003, vol. 48, no. 17, pp. 3–4.
2. Egorov N. S. *Osnovy ucheniya ob antibiotikakh* [The Bases of Doctrine about Antibiotics]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 528 p. (in Russian).
3. Ahmed S. M. A., Elbashir A. A., Aboul-Enein H. Y. New Spectrophotometric Method for Determination of Cephalosporins in Pharmaceutical Formulations. *Arab. J. Chem.*, 2011, vol. 76, pp. 332–346.
4. El-Shaboury S. R., Mohamed F. A., Saleh G. A., Rageh A. H. Analysis of Cephalosporin Antibiotics. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 2007, vol. 45, pp. 1–19.
5. Shah J., Rasul M. J., Shah S. Spectrofluorimetric Method for Determination and Validation of Cefixime in Pharmaceutical Preparations Through Derivatization with 2-cyanoacetamide. *J. Fluores.*, 2011, vol. 21, no. 2, pp. 579–585.
6. Jain R., Gupta V. K., Jadon N., Radhapyari K. Voltammetric Determination of Cefixime in Pharmaceuticals and Biological Fluids. *Anal. Biochem.*, 2010, vol. 407, no. 1, pp. 79–88.
7. Ojani R., Raoof J.-B., Zamani S. A novel Sensor for Cephalosporins Based on Electrocatalytic Oxidation by Poly(o-anisidine)/SDS/Ni Modified Carbon Paste Electrode. *Talanta.* 2010, vol. 81, no. 4–5, pp. 1522–1528.
8. Kondratenko S. N., Starodubtsev A. K., Zolkina I. V., Kovacevic I. V., Kondratenko N. A., Senik B. A. Techniques of Modeling of Pharmacokinetics of Some Medicines on Dynamics of Their Distribution in Saliva. *Biomedical Chemistry*, 2014, vol. 60, no. 2, pp. 221–222 (in Russian).
9. Rebrova O. Y. *Statisticheskii analiz meditsinskikh dannykh* [Statistical Analysis of Medical Data]. Moscow, MediaSfera Publ., 2002. 312 p. (in Russian).
10. Alekseev V. G. *Bioneorganicheskaya khimiya penitsillinov i tsefalosporinov* [Bioinorganic Chemistry of Penicillin and Cefalosporin]. Tver, Tver. gos. un-t, 2009. 104 p. (in Russian).

Cite this article as:

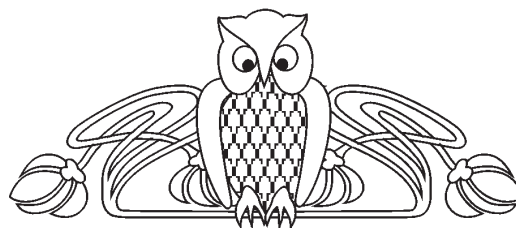
Kulapina E. G., Kulapina O. I., Ankina V. D. The Research of the Behavior of Cefixime in Aquatic and Biological Media by Spectrophotometric Method. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 10–15 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-10-15>



УДК 543.068.8

Визуально-колориметрическое и цветометрическое определение цефуроксима

А. В. Маракаева, И. В. Косырева



Маракаева Анастасия Вячеславовна, аспирант кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, marakaeva_anastasiya@mail.ru

Косырева Ирина Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии и химической экологии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, i_kosyreva@mail.ru

Цефуроксим – цефалоспориновый антибиотик с широким спектром антибактериальной активности в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов. Входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов медицинского назначения. В настоящее время для определения цефуроксима используются спектроскопические, хроматографические, электрохимические методы. В данном исследовании разработаны тест-средства в виде индикаторных бумаг и порошков с иммобилизованным реактивом Фелинга для экспресс-определения цефуроксима. В качестве твердой матрицы для создания тест-средств применяли целлюлозную бумагу и силикагель. Подобраны оптимальные условия проведения реакции на твердой подложке. Получены цветовые шкалы для визуально-колориметрического и цветометрического определения цефуроксима с помощью индикаторных бумаг и порошков. Построены линейные зависимости оптимальных цветовых параметров от концентрации антибиотика. Разработана простая экспрессная методика определения цефуроксима в лекарственных препаратах. Проверку правильности разработанных тест-методик осуществляли методом «введено – найдено» и спектрофотометрическим методом. Содержание цефуроксима, найденное с помощью разработанных тест-средств, соответствует заявленному производителем (S_r не превышает 0,14).

Ключевые слова: тест-определение, индикаторные бумаги, индикаторные порошки, антибиотики, цефуроксим

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-16-23>

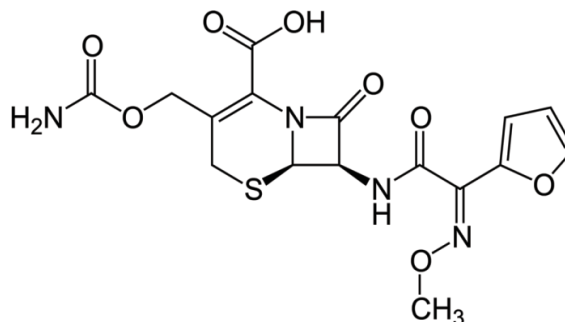
Введение

Одна из важных задач современной аналитической химии – разработка эффективных, экспрессных способов определения действующих веществ в лекарственных препаратах [1], для определения которых, согласно российской и зарубежной фармакопее [2, 3], традиционно применяют высокоэффективную жидкостную хроматографию и инфракрасную спектроско-

пию. Однако высокая стоимость оборудования и требования к квалификации оператора ограничивают доступность для внелабораторных исследований.

В связи с этим разработка простых и экспрессных способов определения действующих веществ в лекарственных препаратах является актуальной задачей.

Цефуроксим – цефалоспориновый антибиотик II поколения с широким спектром антибактериальной активности в отношении грамположительных и грамотрицательных микроорганизмов, прежде всего *H. influenzae* [4]. Входит в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов медицинского назначения [5].



Цефуроксима аксетил представляет собой препарат пролекарства ацетоксиэтилового эфира цефуроксима. После перорального введения цефуроксим аксетил подвергается гидролизу эстеразами в желудочно-кишечном тракте с образованием активного исходного соединения цефуроксима, который выделяется в системный кровоток. Цефуроксима аксетил является эффективным и удобным средством лечения широкого спектра инфекций [6, 7].

В настоящее время для определения цефуроксима используются спектроскопические, хроматографические, электрохимические методы (диапазон определяемых содержаний (ДОС) от 0,05 до 120 мкг/мл (табл. 1), которые в основном требуют дорогостоящего оборудования и реактивов и не применимы для экспрессного внелабораторного контроля.

Методы определения цефуроксима в лекарственных препаратах
Methods for the determination of cefuroxime in drugs

Аналит / Analit	Метод определения / Determination method	Условия определения / Terms of Definition	ДОС / Concentration range	ПрО / LOD	Примечания / Notes	Лит-ра / References
Цефуроксим натрия и/или цефуроксима аксетил	Флуоресценция	Нагревание цефуроксима в течение 60 мин с 1М NaOH при 100 °С. Фосфатный буферный раствор pH 10,5	0,050–1,70 мкг/мл	1,0·10 ⁻² мкг/мл	Образование флуоресцентного продукта с максимумами возбуждения и испускания при 380 и 436 нм	[8]
	Потенциометрия	В качестве электродно-активных веществ применяли ионные ассоциаты цефуроксима с катионами тетраалкил-аммония	1·10 ⁻³ – 5·10 ⁻⁵ моль/л	5·10 ⁻⁵ моль/л	–	[9]
Цефуроксима аксетил и антицефуроксима аксетил	Мицеллярная жидкостная хроматография	Экстракцию проводят на колонке с обращенной фазой XTerra C18 при 50 °С, смесью ацетонитрил – додецилсульфат натрия; pH 2,5	2,0–20,0 мкг/мл	0,5 мкг/мл	В качестве внутреннего стандарта применяли бензойную кислоту	[10]
Цефуроксима аксетил	УФ-спектрофотометрия	Измерение поглощения при λ _{max} 281 нм, фосфатный буфер pH 7,0	4–28 мкг/мл	1,4 мкг/мл	–	[11]
	УФ-спектрофотометрия	Определение при λ _{max} 278 нм	0,80–3,60 мкг/мл	–	Относительное стандартное отклонение не более 2%	[12]
	Спектрофотометрия	Измерение поглощения при λ _{max} 284 нм	5–50 мкг/мл	–	–	[13]
	ВЭЖХ	Цефуроксима аксетил и индапамид (внутренний стандарт) разделяли колонкой с обращенной фазой с использованием подвижной фазы, состоящей из КН ₂ Р ₄ (0,1 М) и ацетонитрила (70:30), pH 4,0. Подвижную фазу прокачивали со скоростью 1,0 мл/мин, а цефуроксима аксетил детектировали при 281 нм	–	1,35·10 ⁻⁷ моль/л	Среднее время анализа 11 мин	[14]
Цефуроксим натрия	Спектрофотометрия	Измерение поглощения при λ _{max} 281 нм	5,0 мкг/мл до 2,0 мг/мл	–	–	[15]
	Микробиологические методы: диффузия в агаре/турбидиметрия	Применяли <i>Micrococcus luteus</i> в качестве стандартного микроорганизма	30,0–120,0 мкг/мл	–	–	[15]
	ВЭЖХ, УФ-спектрофотометрия	Анализ ВЭЖХ проводили с использованием колонки C18 Wat 054275 и подвижной фазы, состоящей из метанола и воды (70 : 30), со скоростью потока 0,8 мл/мин и УФ-детектированием при λ _{max} 280 нм	5,0–14,0 мкг/мл	–	Определение цефуроксима натрия в инъекционных препаратах	[16]



Цель настоящей работы – разработка тест-средств для определения β-лактамного антибиотика цефуроксима в виде индикаторных бумаг и порошков с иммобилизованным реактивом Фелинга.

Материалы и методы

В работе использовали следующие реагенты и оборудование

Цефуроксим (в виде цефуроксима натрия) – порошок для приготовления раствора для внутривенного введения. Коммерческое название «Зинацеф», фирма-производитель «ГлаксоСмит-Кляйн Мэньюфэкгуринг С.п.А.» (Италия).

Исходный раствор антибиотика с концентрацией 32 мг/мл готовили растворением точной навески препарата в 0,05М NaOH. Рабочие растворы готовили в день проведения эксперимента путем последовательного разбавления исходного.

Раствор реактива Фелинга готовили по методике [17]: 7 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 100 мл дистиллированной воды. К этому раствору прибавляли раствор, содержащий 14 г NaOH и 36 г сегнетовой соли в 100 мл воды.

Фильтры обеззоленные «Синяя лента», ТУ 2642-001-13927158-2003, масса золы 1 фильтра 0,00104 г.

Силикагель кусковой массой 10 г промывали дистиллированной водой, далее кипятили в растворе разбавленной соляной кислоты (0,1М), снова промывали дистиллированной водой и сушили при 95–100° С [18].

13-Мегапиксельная камера смартфона Redmi 6A.

Бокс для фотографирования размером 22×23×24 см с двумя полосками светодиодного освещения (5V, 1A).

Полистирольный 96-луночный плоскодонный планшет.

Получение индикаторных бумаг

Для получения индикаторных бумаг фильтр размером 5×5 см погружали на 5 мин в свежеприготовленный раствор реактива Фелинга, высушивали при комнатной температуре. Бумага равномерно окрашивалась в голубой цвет.

Получение индикаторных порошков

Для получения индикаторных порошков свежеприготовленный раствор реактива Фелинга добавляли к очищенному силикагелю массой 10 г, перемешивали 15–20 мин, сливали жидкость и высушивали. Модифицированный силикагель промывали дистиллированной водой до обесцвечивания промывных вод. Порошок силикагеля равномерно окрашивался в голубой цвет.

Цветометрическая обработка

Аналитический сигнал регистрировали камерой смартфона Redmi 6A, для чего тест-средство помещали в бокс и фотографировали. Полученные изображения обрабатывали с помощью программы Adobe Photoshop®. Для этого часть изображения усредняли с помощью фильтра «Average» и определяли интенсивность цветовых параметров моделей RGB. Строили зависимости интенсивности цветовых каналов от концентрации цефуроксима.

Результаты и их обсуждение

Тест-определение цефуроксима с помощью индикаторных бумаг

При проведении *визуально-колориметрического определения* каплю анализируемого раствора цефуроксима наносили на индикаторную бумагу размером 0,5×0,5 см и наблюдали появление зелено-коричневой окраски. ДОС составил 2–64 мг/мл, нижняя граница определяемых содержаний (НГОС) – 2 мг/мл. Полученные тест-средства помещали в бокс и фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop®. Построены линейные зависимости интенсивности цветовых параметров R, G и B от концентрации (логарифма концентрации) цефуроксима (рис. 1) для *цветометрического определения* цефуроксима. Наилучшие результаты получены для зависимости интенсивность параметра B – логарифм концентрации с коэффициентом регрессии $r^2 = 0,98$ и $\text{tg } \alpha = -74,3$. НГОС составила 2 мг/мл.

Тест-определение цефуроксима с помощью индикаторных порошков

При проведении *визуально-колориметрического определения* индикаторный порошок помещали на дно лунки полистирольного планшета, добавляли каплю анализируемого раствора цефуроксима и наблюдали появление коричнево-зеленой окраски. ДОС составил 2–64 мг/мл, НГОС – 2 мг/мл. Затем индикаторный порошок помещали в бокс, фотографировали. Изображения обрабатывали в программе Adobe Photoshop®. Построены линейные зависимости интенсивности цветовых параметров R, G и B от концентрации (логарифма концентрации) цефуроксима (рис. 2) для *цветометрического определения* цефуроксима. Наилучшие результаты, аналогично индикаторным бумагам, получены для зависимости интенсивность параметра B – логарифм концентрации с коэффициентом регрессии $r^2 = 0,97$ и $\text{tg } \alpha = -101,8$. НГОС составила 1 мг/мл. Чувствительность методики определения цефуроксима с помощью индикаторных порошков выше, чем с помощью индикаторных бумаг.

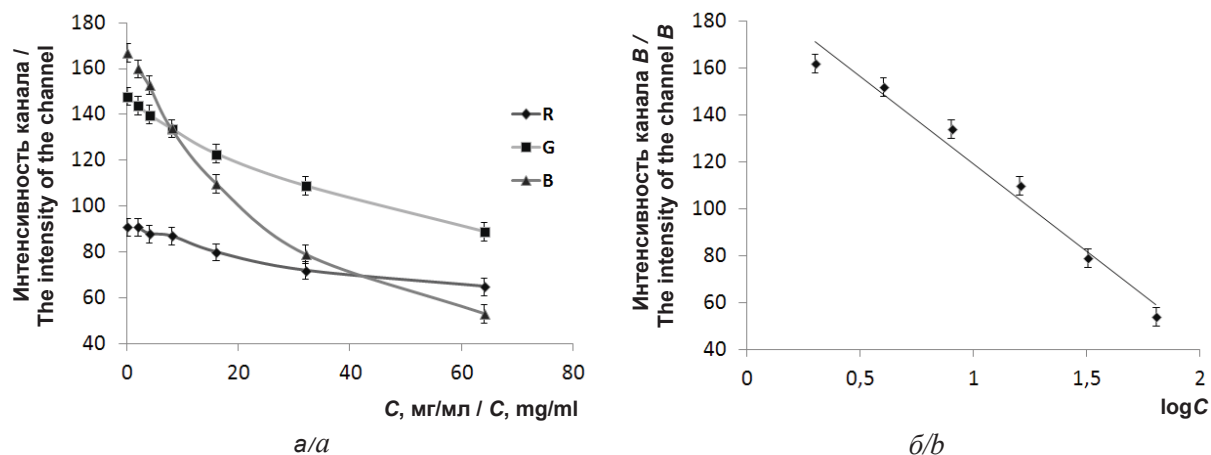


Рис. 1. Зависимость интенсивности цветочных каналов модели RGB от концентрации (а) и логарифма концентрации (б) цефуроксима для индикаторных бумаг
 Fig. 1. The dependence of the color channels intensity of the RGB model on the concentration (a) and the logarithm of cefuroxime concentration (b) for indicator papers

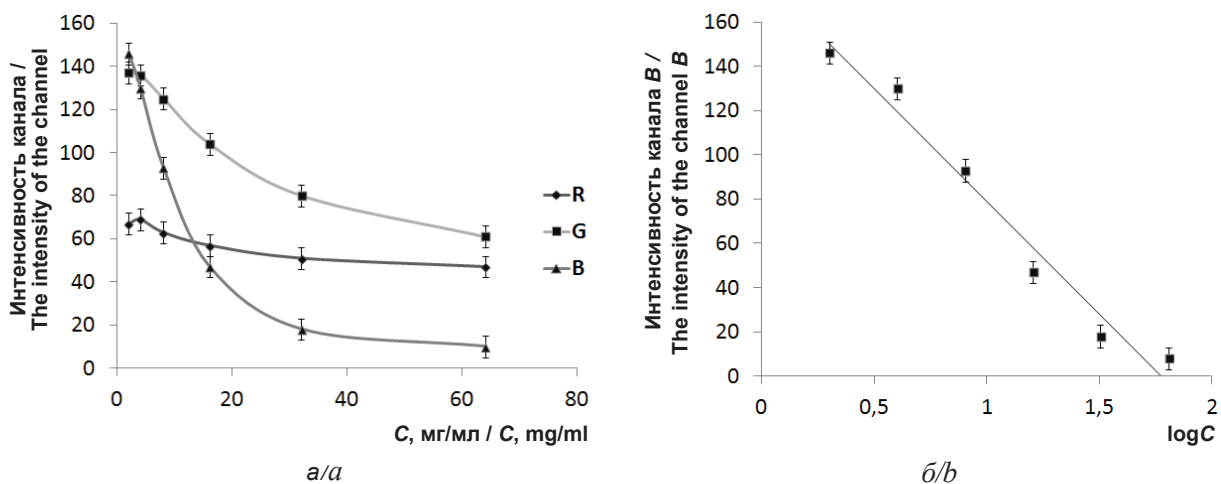


Рис. 2. Зависимость интенсивности цветочных каналов модели RGB от концентрации (а) и логарифма концентрации (б) цефуроксима, мг/мл для индикаторных порошков
 Fig. 2. The dependence of the color channels intensity of the RGB model on the concentration (a) and the logarithm of cefuroxime concentration (b), mg/ml for indicator powders

Оценка визуального предела обнаружения

Оценку визуального предела обнаружения проводили по методике [19]. Для этого установили с помощью группы независимых наблюдателей интервал ненадежности (диапазон концентраций цефуроксима, в котором имелись положительные и отрицательные результаты наблюдений изменения окраски в отличие от контрольной). На рис. 3 представлена зависимость частоты обнаружения (P_c) цефуроксима от его концентрации в интервале ненадежности. При $P_c = 0,99$ получено значение предела обнаружения $C_{\min} = 3,4$ мг/мл для индикаторных бумаг (см. рис. 3, а) и $C_{\min} = 2,9$ мг/мл для индикаторных порошков (см. рис. 3, б).

Далее в узком диапазоне концентраций вблизи искомого значения предела обнаружения (C_{\lim})

готовили цветовую шкалу из 3 тест-образцов и контрольного образца с заданной концентрацией ($C_{\text{зад}}$). По полученной цветовой шкале 15 наблюдателей оценивали содержание цефуроксима (c_i), $n = 3$. Из полученных 45 результатов определений вычисляли предел обнаружения. В табл. 2 представлены полученные результаты определения предела обнаружения цефуроксима с помощью индикаторных бумаг и порошков, а также некоторые метрологические характеристики тест-методик.

Проверку правильности разработанных тест-методик осуществляли методом «введено – найдено» (табл. 3). Как видно из табл. 3, значения относительного стандартного отклонения не превышают 0,10 для индикаторных бумаг и 0,12 для индикаторных порошков.

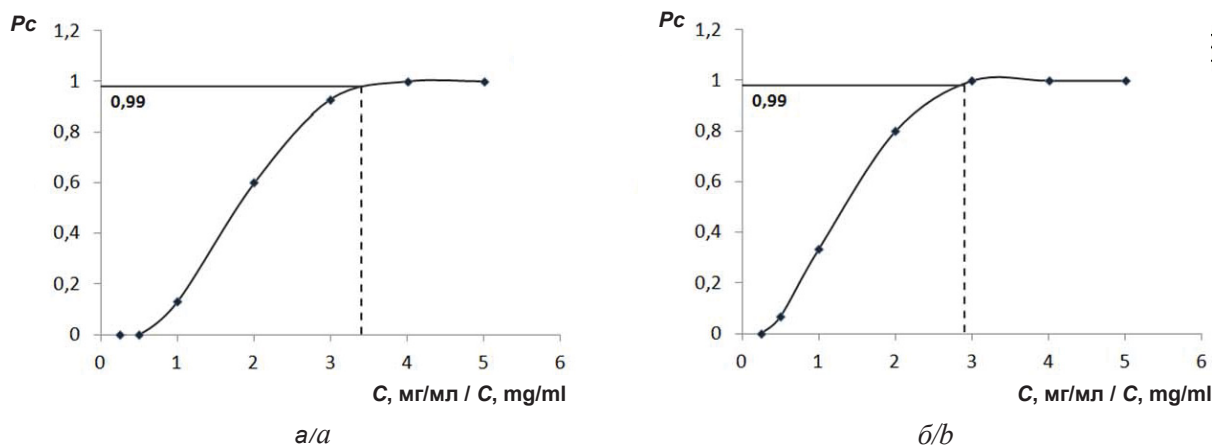


Рис. 3. Зависимость частоты обнаружения цефуроксима от его концентрации (мг/мл) в интервале ненадежности для индикаторных бумаг (а) и индикаторных порошков (б)
 Fig. 3. The dependence of the detection frequency of cefuroxime on its concentration (mg/ml) in the unreliability interval for indicator papers (a) and indicator powders (b)

Таблица 2 / Table 2

Некоторые метрологические характеристики тест-методик ДОС 2–64 мг/мл
Some metrological characteristics of test methods in Detected Content Range, 2–64 mg/ml

Характеристика / Characteristic	Индикаторная бумага / Indicator papers	Индикаторный порошок / Indicator powders
Нижняя граница определяемых содержаний, мг/мл / The lower limit of the determined contents, mg/ml	2	1
Интервал ненадежности, мг/мл / Unreliability interval, mg/ml	1–4	0,5–3
C_{lim} , мг/мл / C_{lim} , mg/ml	3,4	2,9

Таблица 3 / Table 3

Результаты проверки правильности методом «введено – найдено» ($n = 3, P = 0.95$)
Validation results by the introduced-found method ($n = 3, P = 0.95$)

Тест-средство / Test-device	Введено, мг/мл / Added, mg/ml	Найдено, мг/мл / Found, mg/ml	Sr
Индикаторная бумага / Indicator papers	10	10±2	0,10
	25	27±4	0,07
Индикаторный порошок / Indicator powders	10	11±3	0,12
	15	14±3	0,08

Тест-определение цефуроксима в лекарственном препарате

Анализировали препарат «Аксосеф», форма выпуска – таблетки, покрытые пленочной оболочкой, по 250 мг (Турция).

При тест-определении содержания цефуроксима навеску препарата растворяли в дистиллированной воде, фильтровали. Каплю анализируемого раствора наносили на индикаторную бумагу либо индикаторный порошок, далее фотографировали и обрабатывали. По градуировочной зависимости определяли содержание цефуроксима. Содержания цефурок-

сима также оценивали спектрофотометрическим методом (рис. 4). Градуировочная зависимость для определения цефуроксима при $\lambda_{max} = 278$ нм представлена на рис. 4, б с коэффициентом регрессии $r^2 = 0,94$.

В табл. 4 представлены результаты определения содержания цефуроксима в лекарственном препарате «Аксосеф» с помощью спектрофотометрического и тест-методов. Содержание цефуроксима соответствует заявленному производителем. Наилучший результат для тест-средств по величине относительного стандартного отклонения получен для индикаторных порошков ($Sr = 0,07$).

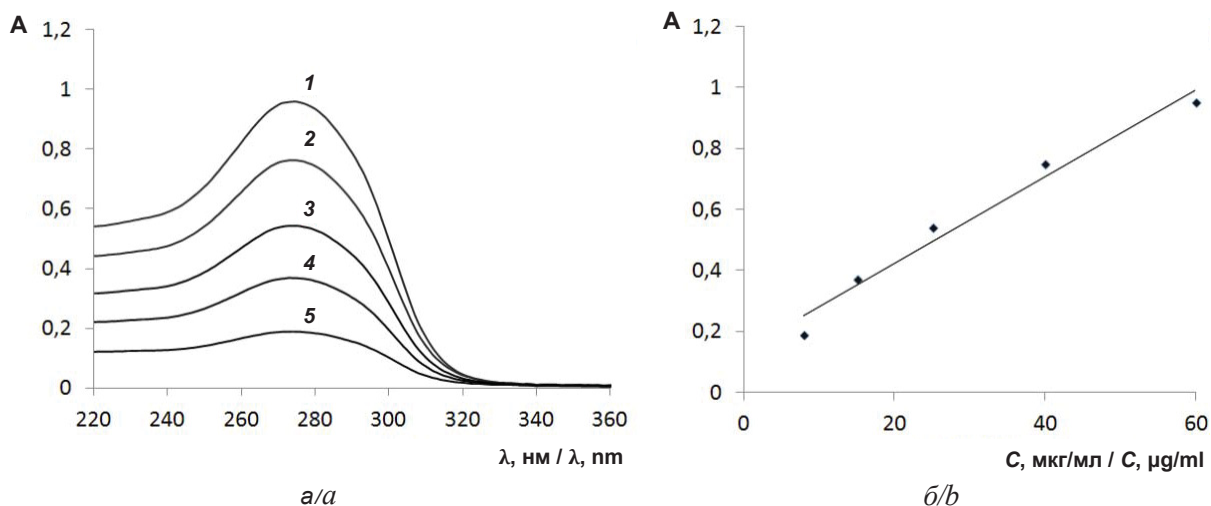


Рис. 4. Спектры поглощения свежеприготовленных водных растворов цефуроксима при различных концентрациях (а), мкг/мл: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 25; 4 – 15; 5 – 8; зависимость оптической плотности от концентрации цефуроксима при λ_{\max} 278 нм (б), мкг/мл

Fig. 4. Absorption spectra of freshly prepared aqueous solutions of cefuroxime at various concentrations (a), µg/ml: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 25; 4 – 15; 5 – 8; dependence of the optical density on the concentration of cefuroxime λ_{\max} 278 nm (b), µg/ml

Таблица 4 / Table 4

Определение содержания цефуроксима в лекарственном препарате «Аксосеф» (n = 3, P = 0.95), заявлено 250 мг
Determination of cefuroxime in the drug “Aksosef” (n = 3, P = 0.95), stated 250 mg

Метод определения / Determination method		Найдено, мг / Found, mg	Sr
Тест-метод (цветометрия) / Test method (colorimetry)	Индикаторная бумага / Indicator papers	235 ± 55	0,14
	Индикаторный порошок / Indicator powders	243 ± 42	0,07
Спектрофотометрия / Spectrophotometry		232 ± 19	0,03

Таким образом, полученные индикаторные бумаги и порошки с иммобилизованным реактивом Фелинга могут быть применены для экспресс-определения содержания цефуроксима в лекарственных препаратах.

Список литературы

- Арзамасцев А. П. Фармацевтическая химия. М. : ГЭОТАР-Медиа, 2004. 640 с.
- European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare (EDQM). URL: <http://online.edqm.eu/entry.htm> (дата обращения: 18.08.2014).
- Государственная фармакопея Российской Федерации. 13-е изд. М. : ФЭМБ, 2015. Т. 1. С. 724–910.
- Егоров Н. С. Основы учения об антибиотиках. М. : Наука, 2004. 524 с.
- Распоряжение Правительства РФ от 23 октября 2017 г. № 2323-р «Об утверждении перечня жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов на 2018 г.». URL: <http://static.government.ru/media/files/A5dTKAhmBi3JmTIgzDSOKC7G6VwDShxi.pdf> (дата обращения: 10.03.2020).

- Страчунский Л. С., Каманин Е. И. Антибактериальная терапия инфекций в оториноларингологии // Рус. мед. журн. 1998. Т. 6, № 11. С. 684–693.
- Зубков М. Н. Алгоритм терапии острых и хронических инфекций верхних и нижних дыхательных путей // Рус. мед. журн. 2009. № 2. С. 123–130.
- Murillo J. A., Lemus J. M., Garcia L. F. Spectrofluorimetric analysis of cefuroxime in pharmaceutical dosage forms // J. of Pharm. and Biomed. Analysis. 1994. Vol. 12, № 7. P. 875–881. DOI: 10.1016/0731-7085(94)E0018-V
- Кулапина О. И., Михайлова М. С., Кулапина Е. Г. Ионнометрическое определение цефуроксима и цефуроксим аксетила в биологических и лекарственных средах // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2013. Т. 13, вып. 3. С. 40–45.
- Zivanovic L., Ivanovic I., Solomun L., Zecevic M. Stability testing of cefuroxime in tablets by micellar liquid chromatography // Chromatographia. 2004. Vol. 60, № 1. P. S61–S66. DOI: 10.1365/s10337-004-0237-5
- Shelke S., Dongre S., Rathi A., Dhamecha D., Maria S., Dehghan M. H. G. Development and validation of UV spectrophotometric method of Cefuroxime Axetil in bulk and pharmaceutical formulation // Asian J. Res. in Chem. 2009. Vol. 2, № 2. P. 222.



12. Amir S. B., Hossain M. A., Mazid M. A. Development and validation of UV spectrophotometric method for the determination of cefuroxime axetil in bulk and pharmaceutical formulation // J. of Sci. Res. 2014. Vol. 6, № 1. P. 133–141. DOI: 10.3329/jsr.v6i1.14879
13. Ingale P. L., Dalvi S. D., Jadav D. D., Gudi S. V., Patil L. D., Kadam Y. A. Simultaneous estimation of cefuroxime axetil and potassium clavulanate-analytical method development and validation // Der Pharma Chemica. 2013. Vol. 5, № 5. P. 35–39.
14. Can N. Ö., Altiocka G., Aboul-Enein H. Y. Determination of cefuroxime axetil in tablets and biological fluids using liquid chromatography and flow injection analysis // Analytica Chimica Acta. 2006. Vol. 576, № 2. P. 246–252. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.007
15. Vieira D. C. M., Salgado H. É. R. N. Quantitative methods for the identification of cefuroxime sodium // Advances in Analytical Chemistry. 2012. Vol. 2, № 5. P. 67–73. DOI: 10.5923.j.aac.20120205.04.html
16. Vieira D. C. M., Salgado H. R. N. Comparison of HPLC and UV spectrophotometric methods for the determination of cefuroxime sodium in pharmaceutical products // J. of Chromatogr. Sci. 2011. Vol. 49, № 7. P. 508–511. DOI: 10.1093/chrsoci/49.7.508
17. Feigl F. Spot Tests in Organic Analysis. N.Y. : Elsevier Publishing Company, 1960. 675 p.
18. Лисичкин Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М. : Химия, 1986. 248 с.
19. Решетняк Е. А., Никитина Н. А., Логинова Л. П., Островская В. М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 10. С. 1102–1109.

Образец для цитирования:

Маракаева А. В., Косырева И. В. Визуально-колориметрическое и цветометрическое определение цефуроксима // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 16–23. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-16-23>

Visual Colorimetric and Colorimetric Determination of Cefuroxime

A. V. Marakaeva, I. V. Kosyрева

Anastasia V. Marakaeva, <https://orcid.org/0000-0002-1378-6861>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, marakaeva_anastasiya@mail.ru

Irina V. Kosyрева, <https://orcid.org/0000-0002-7607-2292>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, i_kosyрева@mail.ru

Cefuroxime is a cephalosporin antibiotic with a wide spectrum of antibacterial activity for gram-positive and gram-negative microorganisms. It is in the list of vital and essential drugs for medical use. Currently, spectroscopic, chromatographic, electrochemical methods are used to determine cefuroxime. In current study we developed test agents in the form of indicator papers and powders with an immobilized Fehling reagent for the rapid determination of cefuroxime. Cellulose paper and silica gel were used as a solid matrix to create testing means. The optimal conditions for carrying out the reaction on a solid substrate were selected. Color scales are obtained for visual-colorimetric and colorimetric determination of cefuroxime using indicator papers and powders. Linear dependences of optimal color parameters on antibiotic concentration were constructed. A simple, rapid method for the determination of cefuroxime in drugs was developed. Validation of the developed test methods was carried out by the method of “introduced-found” and the spectrophotometric method. The content of cefuroxime, found using the developed test tools, corresponded to the declared one by the manufacturer (Sr does not exceed 0.14).

Keywords: determination test, indicator papers, indicator powders, antibiotics, cefuroxime.

References

1. Arzamascev A. P. *Farmaceuticheskaya himiya* [Pharmaceutical chemistry]. Moscow, GEOTAR-Media Publ., 2004. 640 p. (in Russian).
2. European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare (EDQM). Available at: <http://online.edqm.eu/entry.htm> (accessed 18 August 2014).
3. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii* [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. 13 ed. Moscow, Federal Electronic Medical Library, 2015, vol. 1, pp. 724–910 (in Russian).
4. Egorov N. S. *Osnovy ucheniya ob antibiotikakh* [The basics of the doctrine of antibiotics]. Moscow, Nauka Publ., 2004. 524 p.
5. *Rasporyazhenie Pravitel'stva RF ot 23 oktyabrya 2017 g. № 2323-r «Ob utverzhdenii perechnya zhiznenno neobhodimykh i vazhneyshikh lekarstvennykh preparatov na 2018 g.»* [Decree of the Government of the Russian Federation of October 23, 2017 No. 2323-r “On approval of the list of vital and essential medicines for 2018”]. Available at: <http://static.government.ru/media/files/A5dTKAhmBi3JmTIgzDSOKC7G6VwDShxi.pdf> (accessed 10 March 2020) (in Russian).
6. Strachunskiy L. S., Kamanin E. I. Antibacterial therapy of infections in otorhinolaryngology. *Russian Medical Journal*, 1998, vol. 6, no. 11, pp. 684–693 (in Russian).
7. Zubkov M. N. The algorithm for the treatment of acute and chronic infections of the upper and lower respiratory tract. *Russian Medical Journal*, 2009, no. 2, pp. 123–130 (in Russian).
8. Murillo J. A., Lemus J. M., Garcia L. F. Spectrofluorimetric Analysis of Cefuroxime in Pharmaceutical Dosage Forms. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1994, vol. 12, no. 7, pp. 875–881. DOI: 10.1016/0731-7085(94)E0018-V



9. Kulapina O. I., Mikhailova M. S., Kulapina E. G. Ionometric Determination of Cefuroxime and Cefuroxime Axetil in Biological and Medical Treatment. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2013, vol. 13, iss. 3, pp. 40–45 (in Russian).
10. Zivanovic L., Ivanovic I., Solomun L., Zecevic M. Stability Testing of Cefuroxime in Tablets by Micellar Liquid Chromatography. *Chromatographia*, 2004, vol. 60, no. 1, pp. S61–S66. DOI: 10.1365/s10337-004-0237-5
11. Shelke S., Dongre S., Rathi A., Dhamecha D., Maria S., Dehghan M. H. G. Development and Validation of UV Spectrophotometric Method of Cefuroxime Axetil in Bulk and Pharmaceutical Formulation. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 2009, vol. 2, no. 2, p. 222.
12. Amir S. B., Hossain M. A., Mazid M. A. Development and Validation of UV Spectrophotometric Method for the Determination of Cefuroxime Axetil in Bulk and Pharmaceutical Formulation. *Journal of Scientific Research*, 2014, vol. 6, no. 1, pp. 133–141. DOI: 10.3329/jsr.v6i1.14879
13. Ingale P. L., Dalvi S. D., Jadav D. D., Gudi S. V., Patil L. D., Kadam Y. A. Simultaneous Estimation of Cefuroxime Axetil and Potassium Clavulanate-Analytical Method Development and Validation. *Der Pharma Chemica*, 2013, vol. 5, no. 5, pp. 35–39.
14. Can N. Ö., Altiocka G., Aboul-Enein H. Y. Determination of Cefuroxime Axetil in Tablets and Biological Fluids Using Liquid Chromatography and Flow Injection Analysis. *Analytica Chimica Acta*, 2006, vol. 576, no. 2, pp. 246–252. DOI: 10.1016/j.aca.2006.06.007
15. Vieira D. C. M., Salgado H. É. R. N. Quantitative Methods for the Identification of Cefuroxime Sodium. *Advances in Analytical Chemistry*, 2012, vol. 2, no. 5, pp. 67–73. DOI: 10.5923.j.aac.20120205.04.html
16. Vieira D. C. M., Salgado H. R. N. Comparison of HPLC and UV Spectrophotometric Methods for The Determination of Cefuroxime Sodium in Pharmaceutical Products. *Journal of Chromatographic Science*, 2011, vol. 49, no. 7, pp. 508–511. DOI: 10.1093/chrscl/49.7.508
17. Feigl F. *Spot Tests in Organic Analysis*. New York, Elsevier Publishing Company, 1960. 675 p.
18. Lisichkin G. V. *Modifitsirovannyye kremnezemy v sorbtsii, katalize i khromatografii* [Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography]. Moscow, Khimiya Publ., 1986. 248 p. (in Russian).
19. Reshetnyak E. A., Nikitina N. A., Loginova L. P., Ostrovskaya V. M. Limit of detection in test methods of analysis with visual indication: Affecting factors. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 10, pp. 1102–1109 (in Russian).

Cite this article as:

Marakaeva A. V., Kosyreva I. V. Visual Colorimetric and Colorimetric Determination of Cefuroxime. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 16–23 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-16-23>



УДК 547.458:544

Кинетика щелочного гидролиза и физико-химические свойства акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата



Т. А. Байбурдов, А. С. Обшицер, Ю. О. Романова

Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»»; кандидат химических наук, доцент 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, VTA@acrypol.ru

Обшицер Артур Самирович, инженер-лаборант ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»»; студент магистратуры Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, Artur.Obschiczer@yandex.ru

Романова Юлия Олеговна, инженер-лаборант ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»», YuliaRomanova777@mail.ru

ИК-спектрометрическим методом изучены кинетические закономерности щелочного гидролиза сополимеров метилакрилата, бутилакрилата, винилацетата и акриловой кислоты разного химического состава в различных условиях. Показано, что начальная скорость щелочного гидролиза и предельная степень превращения возрастают с увеличением концентрации компонентов реакционной массы, температуры. Звенья метилакрилата в сополимерах гидролизуются с более высокой скоростью, чем бутилакрилата, а звенья винилацетата не участвуют в реакции щелочного гидролиза в водной среде. При щелочном гидролизе акриловых сополимеров $-\text{COO}^-$ группы, наряду с замедляющим эффектом, ускоряют реакцию соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, тем самым частично компенсируя общий эффект замедления реакции. Установлено, что в ходе реакции щелочного гидролиза относительно малополярные исходные сополимеры превращаются в полиэлектролиты с изменением состава макромолекул и со значительным повышением вязкости системы. В ходе щелочного гидролиза динамическая вязкость достигает 120 мПа·с при концентрации полимера ~2 мас.%. В водно-спиртовой среде, благодаря реакционной доступности функциональных групп, скорость гидролиза сополимера со звеньями винилацетата возрастает за счет алкоголиза винилацетатных звеньев.

Ключевые слова: сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты, винилацетат, метилакрилат, бутилакрилат, щелочной гидролиз, степень превращения, вязкость.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>

Полимеры и сополимеры акриловой (АК) и метакриловой кислот (МАК) обладают рядом уникальных свойств, что обуславливает их широ-

кое применение в разных отраслях промышленности в качестве загустителей, модификаторов, стабилизаторов и эмульгаторов при производстве красок, лаков, эмалей, клеев, шпихтовании ткани. Например, сополимеры на основе АК и ее эфиров обладают контролируемой водопоглощающей способностью, которая используется в процессах повышения нефтеотдачи пластов [1] и разделения водонефтяных смесей [2], а также для получения полимерных гидрогелей на основе частично гидролизованного полиакриламида [3, 4], флокулянтов [5], суперабсорбентов [6] и клеевых композиций [7]. Такое разнообразие свойств возможно при полной или частичной замене функциональных групп в сополимерах посредством полимераналогичных превращений, в частности реакции гидролиза, что дает возможность создавать сополимеры (СПЛ) с заданными физическими и химическими свойствами [1, 2].

Известно, что начальная скорость и предельная степень гидролиза полиакрилатов существенным образом зависят от конфигурации цепи и химического состава сополимера [8]. Установлено также, что при щелочном гидролизе акриловых сополимеров в различных условиях группы $-\text{COO}^-$, наряду с замедляющим эффектом, могут ускорять химические превращения функциональных групп соседних звеньев по механизму анхимерного содействия, частично компенсируя общий эффект замедления реакции [8–10].

Целью настоящей работы является исследование влияния кинетики щелочного гидролиза акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата на степень превращения и вязкость полученных сополимеров в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава сополимера, температуры и состава среды.

Экспериментальная часть

Использовали лабораторные образцы синтезированных акриловых сополимеров в виде концентрированных водных дисперсий (ООО «АКРИПОЛ», РФ) разного химического состава (таблица).



Состав акриловых сополимеров
Composition of the acrylic copolymers

Образец / Sample	Состав сополимера / Composition of the copolymer		
	Химический* / Chemical *	Соотношение компонентов, мольн.% / Component ratio, mol%	Концентрация компонентов, осново-моль/л / Component concentrations, basic mol/L
1	[МА] : [АК]	90.0 : 10.0	3.29 : 0.33
2	[БА] : [АК]	90.0 : 10.0	2.28 : 0.23
3	[МА] : [БА] : [АК]	75.2 : 19.8 : 5.0	2.19 : 0.58 : 0.15
4	[МА] : [БА] : [ВА] : [АК]	54.4 : 19.4 : 21.4 : 4.8	2.71 : 0.97 : 1.07 : 0.24

Примечание. * [МА] – метилакрилат, [БА] – бутилакрилат, [ВА] – винилацетат, [АК] – акриловая кислота.
Note. * [MA] – methyl acrylate, [BA] – butyl acrylate, [VA] – vinyl acetate, [AA] – acrylic acid.

Из концентрированной водной дисперсии акрилового сополимера (26–46 мас.%) готовили водно-эмульсионные системы с массовой концентрацией СПЛ ($C_{СПЛ}$) в диапазоне 1.5–2.0 мас.%. Необходимое значение $pH = 8.6$ системы для перевода кислотных групп в солевые достигали добавлением водного раствора 0.1 Н NaOH (ООО «АО Реахим», РФ).

В качестве гидролизующего агента использовали водный раствор 1.0 Н NaOH. Началом реакции щелочного гидролиза считали момент добавления расчетного количества гидролизующего агента (C_{NaOH}) в предварительно нейтрализованную водно-дисперсионную систему. Реакцию щелочного гидролиза сополимеров проводили в диапазоне температур 40–70° С с шагом 10° С. Условия гидролиза были выбраны с учетом данных, подтверждающих отсутствие деструкции сополимера при данной температуре. Кинетику щелочного гидролиза исследовали путем отбора алиquot (10 мл) из реакционной массы через 5, 10, 20, 30, 60, 90 и 120 мин с последующей нейтрализацией непрореагировавшего гидролизующего агента водным раствором 0.1–1.0 Н HCl (ООО «Нева-Реактив» РФ). Нейтрализованную пробу продуктов гидролиза СПЛ наносили на стекло из флюорита и выдерживали в течение 30 мин при температуре 40–50° С в сушильном шкафу либо на воздухе до испарения растворителя. Полученные тонкие пленки хранили на воздухе с последующей регистрацией ИК-спектров. Исследовали кинетические параметры щелочного гидролиза акриловых СПЛ в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава СПЛ, температуры и состава среды.

Для проведения щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в водно-спиртовой среде (объемное соотношение вода : этанол = 1 : 10)

использовали спиртовые системы с $C_{СПЛ} = 2.0$ мас.%. Для приготовления спиртовых систем СПЛ предварительно получали пленки в результате полного обезвоживания концентрированной водной дисперсии соответствующего сополимера. Полученную пленку сополимера растворяли в этаноле при перемешивании в течение 2 сут. и нейтрализовали 0.1Н NaOH до $pH = 8.6$.

Модельные смеси готовили смешиванием рассчитанного количества гомополимера полиакрилата натрия (АК-Na) и 2.0 мас.% водной дисперсии сополимера заданного состава в массовом соотношении 20 : 80; 30 : 70; 50 : 50; 60 : 40 и 75 : 25.

ИК-фурье-спектры тонких пленок из гидролизованных СПЛ регистрировали на ИК-спектрометре (ООО «Мониторинг», РФ) в диапазоне волновых чисел 4000–400 cm^{-1} , используя усреднение из 3–5 сканов. Для получения статистически значимого результата проводили три параллельных эксперимента.

Оценку степени гидролиза проводили путем анализа соотношений высот характеристических полос при 1564 и 1733 cm^{-1} , соответствующих асимметричным валентным колебаниям $>C=O$ и $-COO^-$ групп для АК-Na и сложноэфирных групп для алкилакрилатов (БА, МА). Графическую обработку проводили путем проведения базисной линии согласно схеме (рис. 1, а).

Для определения мольного состава (осново-моль/л) гидролизованного сополимера ИК-спектрометрическим методом использовали калибровочные зависимости (см. рис. 1, б), полученные для модельных систем, представляющих собой механические смеси различного состава сополимер/гомополимер АК-Na. Математическую обработку калибровочных зависимостей проводили методом наименьших квадратов, определяли коэффициенты линейной регрессии и величину достоверности аппроксимации линейной регрессии, используя программу Excel.

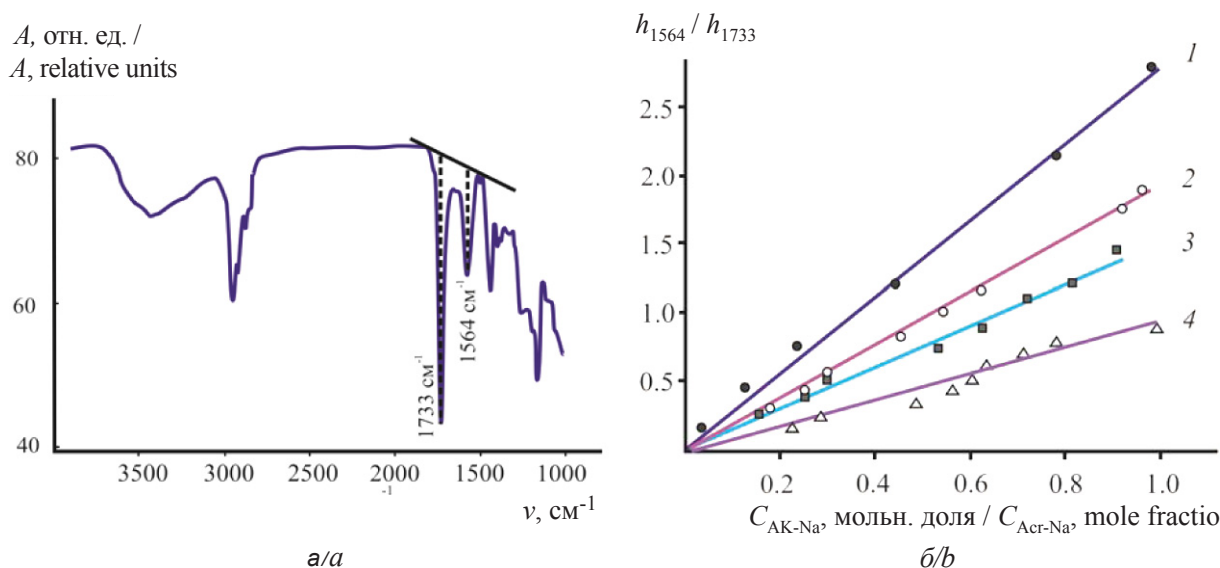


Рис. 1. Типичный ИК-спектр акрилового сополимера (а) и схема графической обработки; калибровочная зависимость отношения высот характеристических полос поглощения (б) h_{1564}/h_{1733} от содержания звеньев АК-На в модельной смеси состава: [МА+АК] (1), [БА+АК] (2), [МА+БА+АК] (3) и [МА+БА+ВА+АК] (4)

Fig. 1. Typical IR spectrum of the acrylic copolymer and its graphic processing scheme (a). Calibration dependence of the height ratio of the characteristic absorption bands (b) h_{1564}/h_{1733} on the content of Acr-Na units in the model mixture of the composition: [MA+AA] (1), [BA+AA] (2), [MA+BA+AA] (3), and [MA+BA+VA+AA] (4)

Начальную скорость гидролиза акрилового сополимера (моль/л·мин) определяли как тангенс угла наклона кинетической зависимости содержания звеньев акрилата Na в СПЛ для времени $t = 5$ мин от начала реакции.

Динамическую вязкость продуктов щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] определяли на вискозиметре Брукфильда RVF по стандартной методике при $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Ранее на научно-исследовательской базе ООО «АКРИПОЛ» была разработана методика получения загустителя-пленкообразователя для приготовления водных клеев специального назначения, защитных коллоидов-стабилизаторов для акриловых красок на основе продуктов щелочного гидролиза сополимера состава [МА+БА+АК+ВА] [10], в связи с чем в качестве модельных систем для настоящего исследования кинетики щелочного гидролиза были выбраны сополимеры состава: [МА+АК], [БА+АК], [МА+БА+АК] и [МА+БА+АК+ВА].

В ходе предварительных экспериментов было установлено, что в отсутствие щелочи гидролиз акриловых сополимеров не протекает даже при температуре 80°C . В присутствии щелочного агента происходит гидролиз сополимеров на основе акриловой кислоты, ее эфиров и винилацетата, схема которого представлена на рис. 2.

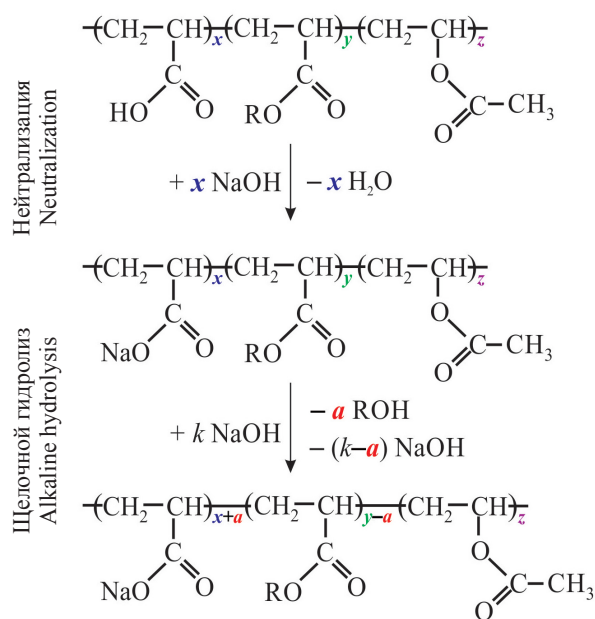


Рис. 2. Схема проведения двухстадийного щелочного гидролиза сополимеров на основе алкилакрилатов и акриловой кислоты: первая стадия – нейтрализация карбоксильных групп, вторая стадия – частичный гидролиз алкилакрилатных групп в присутствии расчетного количества гидролизующего агента, где R = $-\text{CH}_3$ или $-\text{C}_4\text{H}_9$

where: R = $-\text{CH}_3$ or $-\text{C}_4\text{H}_9$



На первой стадии нейтрализации происходит перевод карбоксильных групп в карбоксилатные, на второй – частичный гидролиз эфирных звеньев МА и БА сополимера. Проведено исследование кинетики щелочного гидролиза акриловых СПЛ в зависимости от концентрации компонентов реакционной массы, химического состава СПЛ, температуры и состава среды.

На первом этапе была исследована кинетика щелочного гидролиза при различных концентрациях гидролизующего агента и температуры

для СПЛ состава [МА+АК] и [БА+АК]. На рис. 3 представлена кинетика изменения содержания звеньев АК-Na (степень гидролиза) в процессе щелочного гидролиза СПЛ.

Из представленных зависимостей видно, что содержание звеньев АК-Na в ходе реакции щелочного гидролиза увеличивается, причем основное изменение происходит за первые 5–20 мин, затем меняется лишь на 10–15%. С увеличением содержания в системе гидролизующего агента (см. рис. 3, а, б) и температуры (см.

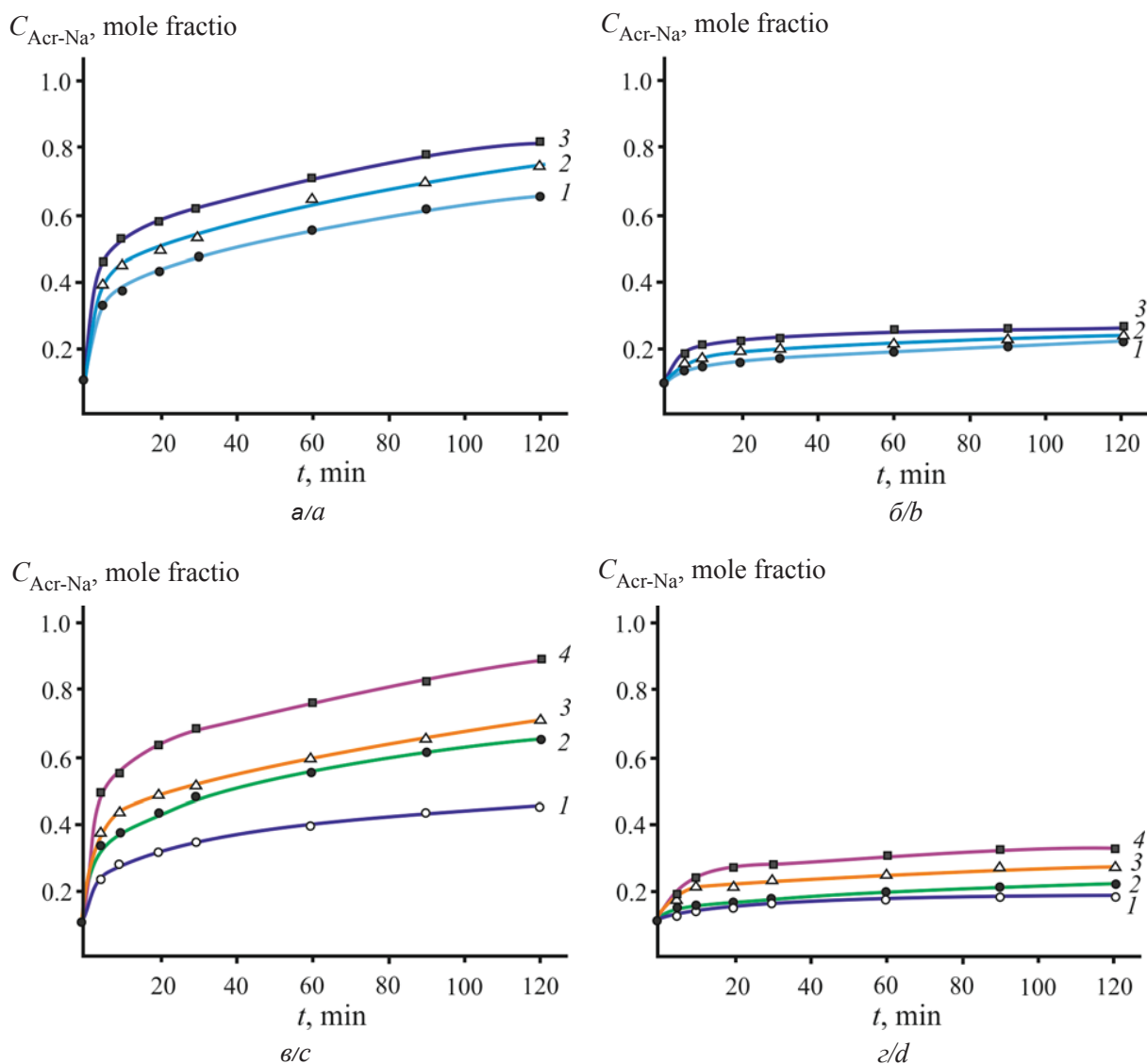


Рис. 3. Кинетические кривые щелочного гидролиза акриловых сополимеров [МА+АК] (а, в) и [БА+АК] (б, г) при варьировании концентрации гидролизующего агента (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) и 0.270 моль/л (3), 50° С; при варьировании температуры (в, г) 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л. Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л

Fig 3. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the acrylic copolymers [МА+АК] (a, c) and [БА+АК] (b, d) with varying concentrations of the hydrolyzing agent (a, b) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) and 0.270 mol/L (3), 50° С, with varying temperatures (c, d): 40 (1), 50 (2), 60 (3) and 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L. The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L



рис. 3, в, з) начальная скорость гидролиза и предельная степень гидролиза сополимеров возрастают. При этом данные параметры кинетики щелочного гидролиза для сополимеров на основе метилакрилата (см. рис. 3, а, в) значительно выше, чем для сополимеров на основе бутилакрилата (см. рис. 3, б, з). Полученные результаты можно объяснить более высокой гидрофильностью метилакрилата по сравнению с бутилакрилатом в аналогичных условиях. Сравнительный анализ кинетических кривых

показывает, что предельная степень гидролиза сополимера [МА+АК] достигает 75–95%, а для сополимера [БА+АК] – 18–33% при аналогичных условиях реакции.

Таким образом, можно ожидать, что при щелочном гидролизе сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+АК+ВА] в первую очередь будут подвергаться гидролизу звенья метилакрилата. Данное предположение подтверждает кинетика щелочного гидролиза тройных сополимеров [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] (рис. 4).

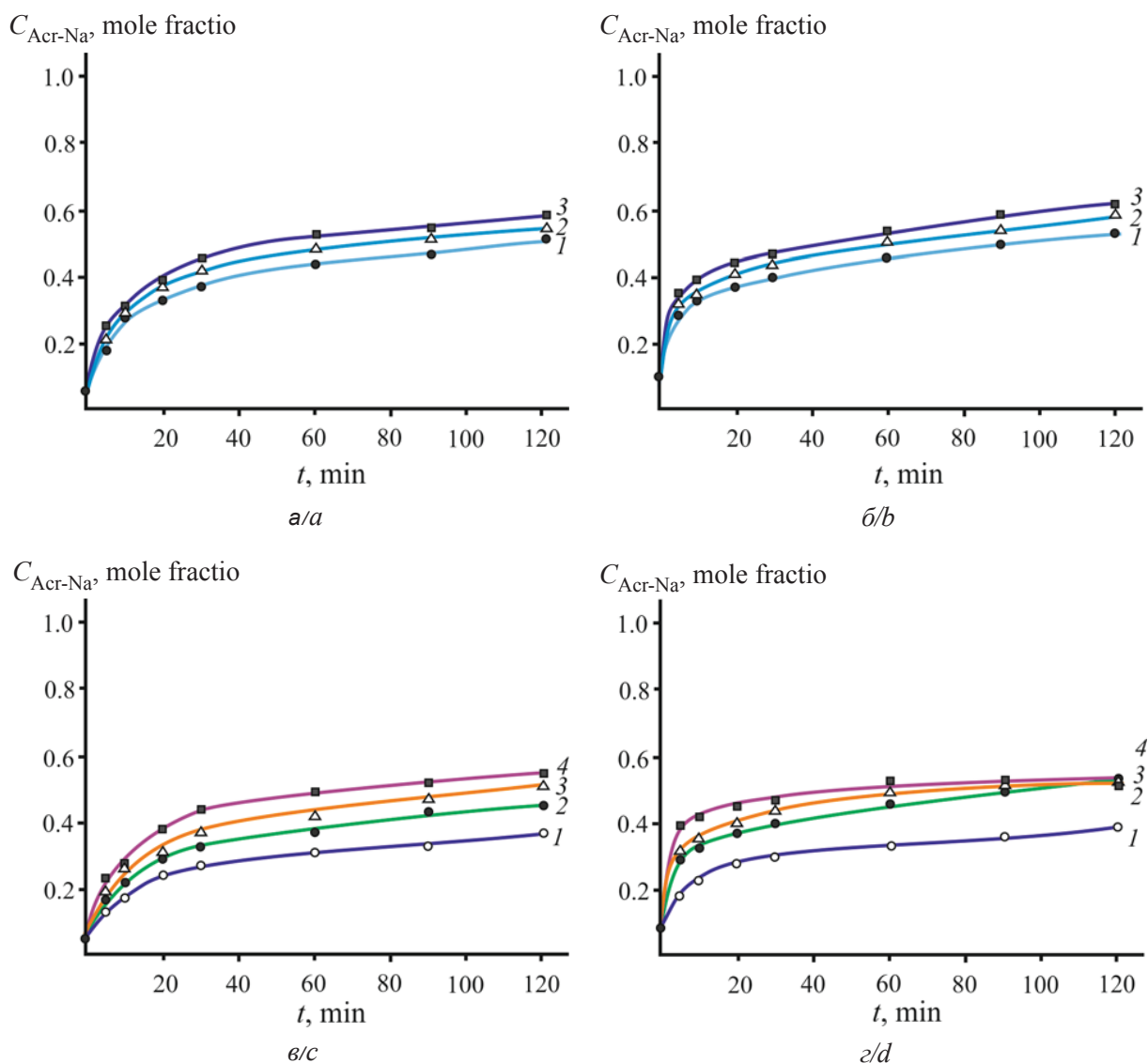


Рис. 4. Кинетические кривые щелочного гидролиза сополимеров [МА+БА+АК] (а, в) и [МА+БА+ВА+АК] (б, з) при варьировании концентрации гидролизующего агента (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) и 0.270 моль/л (3), 50° С; при варьировании температуры (в, з) 40 (1), 50 (2), 60 (3) и 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л. Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л

Fig. 4. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the copolymers [МА+ВА+АА] (а, с) and [МА+ВА+ВА+АА] (б, д) with varying concentrations of the hydrolyzing agent (а, б) $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (1), 0.216 (2) and 0.270 mol/L (3), 50° С; with varying temperatures (с, д) 40 (1), 50 (2), 60 (3) and 70° С (4), $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L. The concentration of the copolymer $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ basic mol/L



С увеличением содержания в системе гидролизующего агента (см. рис. 4 а, б), а также с повышением температуры (см. рис. 4 в, г) начальная скорость гидролиза и предельная степень гидролиза сополимеров возрастают, однако максимально достижимая степень гидролиза СПЛ состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] сопоставима и составляет 50–55%. При этом для СПЛ состава [МА+БА+АК] при высокой начальной скорости гидролиза наблюдалась более низкая предельная степень гидролиза. Этот эффект можно объяснить предположением, что звенья винилацетата не участвуют в реакции щелочного гидролиза в водной среде.

Для выяснения влияния звеньев ВА на кинетические закономерности щелочного гидролиза акрилового СПЛ было проведено сравнение щелочного гидролиза поливинилацетата (ПВА) в водной среде и смеси вода – этиловый спирт. Ана-

лиз ИК-спектров продуктов щелочного гидролиза ПВА показал, что в водной среде звенья винилацетата практически не гидролизуются. Однако для образца, гидролизующего в водно-спиртовой среде в течение всего лишь 5 мин, характеристическая полоса при 1733 см^{-1} , соответствующая асимметричным валентным колебаниям $>C=O$ и $-COO-$ сложноэфирных групп, полностью исчезает.

На следующем этапе проводили щелочной гидролиз СПЛ состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в водно-спиртовой среде при 50°C (рис. 5). Полученные результаты позволяют утверждать, что винилацетатные звенья сополимера взаимодействуют со щелочью лишь в водно-спиртовой среде. По этой причине и наблюдается резкое уменьшение эфирных звеньев в начальный момент реакции, тогда как предельная степень гидролиза при $C_{\text{NaOH}} = 0.270$ моль/л практически идентична.

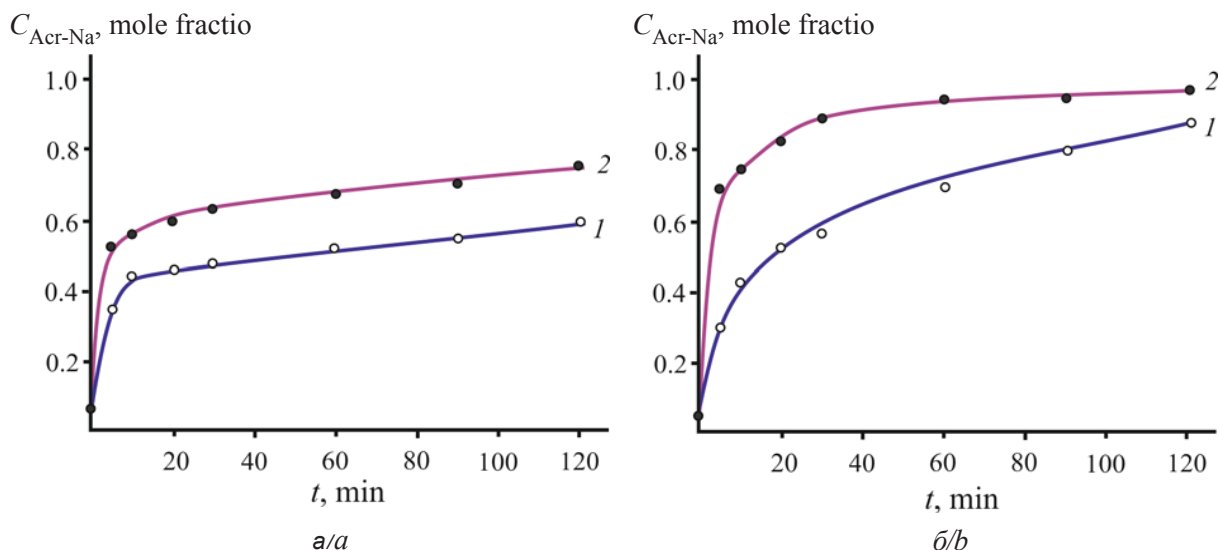


Рис. 5. Кинетические кривые щелочного гидролиза в водно-спиртовой среде сополимеров состава [МА+БА+АК] (1) и [МА+БА+ВА+АК] (2) при концентрации гидролизующего агента $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ (а) и 0.270 моль/л (б). Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л, 50°C

Fig. 5. Kinetic curves of alkaline hydrolysis of the copolymers [МА+ВА+АА] (1) and [МА+ВА+ВА+АА] (2) in a water-alcohol medium at the hydrolyzing agent concentration $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ M (a) and 0.270 M (b). The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L, 50°C

Как отмечалось выше, частично гидролизованный сополимер находит применение в качестве загустителя. В этой связи было оценено изменение динамической вязкости сополимеров состава [МА+БА+АК] и [МА+БА+ВА+АК] в процессе щелочного гидролиза (рис. 6). Динамическая вязкость исходной системы с концентрацией СПЛ ~ 2 мас.% составляет 1.0 мПа·с. В процессе щелочного гидролиза вязкость существенно возрастает и достигает значения 120 мПа·с.

Подобный ход кинетических кривых можно объяснить с позиции эффекта расширения макромолекулярного клубка, поскольку в процессе химической реакции относительно малополярные исходные сополимеры приобретают ионогенные группы и, соответственно, превращаются в полиэлектролиты. Степень ионизации полученных таким образом гидролизованных сополимеров на основе эфиров АК, характеризующихся большим количеством одноименно заряженных кар-

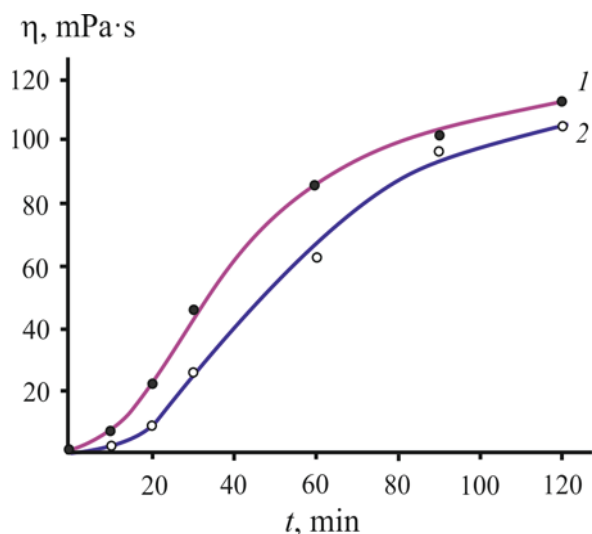


Рис. 6. Кинетическая зависимость динамической вязкости реакционной массы в процессе щелочного гидролиза акриловых сополимеров состава [МА+БА+АК] (1) и [МА+БА+ВА+АК] (2). Концентрация сополимера $C_{\text{СПЛ}} = 0.180$ осново-моль/л, концентрация гидролизующего агента $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ моль/л, 50°C , $\nu = 4$ об/мин
Fig. 6. Kinetic dependence of the dynamic viscosity of the reaction mass during alkaline hydrolysis of the acrylic copolymers [МА+БА+АК] (1) and [МА+БА+ВА+АК] (2). The concentration of the copolymer $C_{\text{CPL}} = 0.180$ basic mol/L, the hydrolyzing agent concentration $C_{\text{NaOH}} = 0.144$ mol/L, 50°C , $\nu = 4$ rpm

боксилатных групп, приводит к разворачиванию макромолекулярных цепей, увеличению размеров клубков и, соответственно, повышению вязкости системы. Очевидно, что такое поведение будет наиболее характерно для образцов с высокой степенью ионизации. Кроме того, с изменением химического состава макромолекул значительно изменяется и конфигурация макроцепи.

В производственных условиях из сополимера [МА+БА+ВА+АК] был получен частично гидролизованный образец с концентрацией $C_{\text{СПЛ}} = 9$ мас.%, степенью гидролиза 70% и динамической вязкостью более 5.5 мПа·с. Таким образом, проведенные исследования позволяют получить загуститель-пленкообразователь заданного химического состава и с регулируемой вязкостью в широком интервале значений путем щелочного гидролиза сополимера на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Обищев А. С., Романова Ю. О. Кинетика щелочного гидролиза и физико-химические свойства акриловых сополимеров на основе акриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и винилацетата // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 24–31. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>

Список литературы

1. El-Hoshoudy A. N., Desouky S. M., Goma S. Application of acrylates in enhanced oil recovery // J. New Develop. Chem. 2019. Vol. 2, № 3. P. 1–17.
2. Madhuranthakam C. M. R., Alsubaei A., Elkamel A. Performance of polyacrylamide and poly (acrylamide/sodium acrylate) hydrogel-coated mesh for separation of oil/water mixtures // J. Water Proc. Eng. 2018. Vol. 26. P. 62–71.
3. Aalaie J., Vashghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semiinterpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol) // J. Macromol. Sci. Part B : Physics. 2008. Vol. 47, № 5. P. 1017–1027.
4. Tong D., Yesiloz G., Ren C. L., Madhuranthakam C. M. R. Controlled synthesis of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) copolymer hydrogel microparticles in a droplet microfluidic device for enhanced properties // Industr. & Eng. Chem. Research. 2017. Vol. 56, № 51. P. 14972–14979.
5. Craciun G., Ighigeanu D., Manaila E., Stelescu M. D. Synthesis and characterization of poly (acrylamide-co-acrylic acid) flocculant obtained by electron beam irradiation // Mat. Research. 2015. Vol. 18, № 5. P. 984–993.
6. Qi X., Liu M., Chen Z. Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgitic macroporous superabsorbent composite // Polym. Engin. & Sci. 2015. Vol. 55, № 3. P. 681–687.
7. Matsui D., Ishimaru S. Synthesis and swelling behavior of nanocomposites consisting of clay and poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate) // Clay Sci. 2018. Vol. 22, № 4. P. 103–109.
8. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Реакции в смесях полимеров : эксперимент и теория (обзор) // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2004. Т. 46, № 11. С. 1834–1874.
9. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Кудрявцев Я. В. Макромолекулярные реакции в расплавах и смесях полимеров : теория и эксперимент. М. : Наука, 2008. 380 с.
10. Обищев А. С., Романова Ю. О., Байбурдов Т. А. Щелочной гидролиз сополимеров на основе эфиров акриловой кислоты // Достижения молодых ученых : химические науки : тез. докл. IV Всерос. молодеж. конф. Уфа : РИЦ БашГУ, 2018. С. 188–191.



Alkaline Hydrolysis Kinetics and Physico-Chemical Properties of Acrylic Copolymers Based on Acrylic Acid, Its Esters and Vinyl Acetate

T. A. Bayburdov, A. S. Obshitser, Yu. O. Romanova

Telman A. Bayburdov, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, BTA@acrypol.ru

Artur S. Obshitser, <https://orcid.org/0000-0003-2739-1163>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, Artur.Obshiczer@yandex.ru

Yulia O. Romanova, <https://orcid.org/0000-0002-2612-9828>, ACRYPOL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhoslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059, Russia, YuliaRomanova777@mail.ru

Kinetic regularities of the alkaline hydrolysis of copolymers of methyl acrylate, butyl acrylate, vinyl acetate and acrylic acid of several chemical compositions under various conditions were studied by IR spectrometry. The initial rate of alkaline hydrolysis and the limiting conversion degree were shown to increase with increasing concentrations of the components of the reaction mass and temperature. The methyl acrylate units in the copolymer macromolecules hydrolyze at a higher rate than the butyl acrylate ones, while the vinyl acetate units do not participate in the alkaline hydrolysis reaction in aqueous medium. Alkaline hydrolysis of acrylic copolymers taking place, the -COO^- groups, along with the retarding effect, accelerate the reaction of neighboring units by the anchimeric assistance mechanism, thereby partially compensating for the general effect of slowing down the reaction. During the reaction of alkaline hydrolysis, the relatively low-polar initial copolymers convert into polyelectrolytes with a change in the macromolecular composition and with a significant increase in the viscosity of the system. During alkaline hydrolysis, the dynamic viscosity reaches up to 120 mPa·s at a polymer concentration of about 2 wt.%. In an aqueous-alcoholic medium, due to the reactional availability of all functional groups, hydrolysis rate of the copolymer with vinyl acetate units increases because of alcoholysis of these vinyl acetate units.

Keywords: copolymers of the esters of acrylic acid and vinyl acetate, methyl acrylate, butyl acrylate, alkaline hydrolysis, conversion degree, viscosity.

References

1. El-hoshoudy A. N., Desouky S. M., Gomaa S. Application of Acrylates in Enhanced Oil Recovery. *J. New Develop. Chem.*, 2019, vol. 2, no. 3, pp. 1–17.
2. Madhuranthakam C. M. R., Alsubaei A., Elkamel A. Performance of polyacrylamide and poly (acrylamide/sodium acrylate) hydrogel-coated mesh for separation of oil/water mixtures. *J. Water Proc. Eng.*, 2018, vol. 26, pp. 62–71.
3. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E., Semsarzadeh M. A., Rahmatpour A. Gelation and swelling behavior of semiinterpenetrating polymer network hydrogels based on polyacrylamide and poly(vinyl alcohol). *J. Macromol. Sci. Part B: Physics*, 2008, vol. 47, no. 5, pp. 1017–1027.
4. Tong D., Yesiloz G., Ren C. L., Madhuranthakam C. M. R. Controlled synthesis of poly (acrylamide-co-sodium acrylate) copolymer hydrogel microparticles in a droplet microfluidic device for enhanced properties. *Industr. & Eng. Chem. Research.*, 2017, vol. 56, no. 51, pp. 14972–14979.
5. Craciun G., Ighigeanu D., Manaila E., Stelescu M. D. Synthesis and characterization of poly (acrylamide-co-acrylic acid) flocculant obtained by electron beam irradiation. *Mate. Research.*, 2015, vol. 18, no. 5, pp. 984–993.
6. Qi X., Liu M., Chen Z. Study on swelling behavior of poly (sodium acrylate-co-2-acryloylamino-2-methyl-1-propanesulfonic acid)/attapulgite macroporous superabsorbent composite. *Polym. Engin. & Sci.*, 2015, vol. 55, no. 3, pp. 681–687.
7. Matsui D., Ishimaru S. Synthesis and swelling behavior of nanocomposites consisting of clay and poly (N-isopropylacrylamide-co-sodium acrylate). *Clay Sci.*, 2018, vol. 22, no. 4, pp. 103–109.
8. Platé N. A., Litmanovich A. D., Kudryavtsev Ya. V. Reactions in polymer blends: Experiment and theory (A review). *Polymer Science. Series A*, 2004, vol. 46, no. 11, pp. 1108–1140 (in Russian).
9. Platé N. A., Litmanovich A. D., Kudryavtsev Ya. V. *Makromolekulyarnye reakcii v rasplavah i smesyah polimerov: teoriya i eksperiment* [Macromolecular reactions in melts and blends of polymers: theory and experiment]. Moscow, Nauka Publ., 2008. 380 p. (in Russian).
10. Obshiczer A. S., Romanova Yu. O., Bajburdov T. A. Shchelochnoj gidroliz sopolimerov na osnove efirov akrilovoj kisloty [Alkaline hydrolysis of copolymers based on esters]. *Dostizheniya molodyh uchenyh: himicheskie nauki: tez. dokl. IV Vseros. molodezh. konf.* [Achievements of the young scientists: chemical Sciences: abstracts of the IV all-Russian youth conference]. Ufa, RIC BashGU, 2018, pp. 188–191 (in Russian).

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Obshitser A. S., Romanova Yu. O. Alkaline Hydrolysis Kinetics and Physico-Chemical Properties of Acrylic Copolymers Based on Acrylic Acid, Its Esters and Vinyl Acetate. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 24–31 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-24-31>



УДК 544.77

Влияние суммарного заряда макромолекул хитозана и сукцинила хитозана на устойчивость частиц золей йодида серебра в полимер-коллоидных дисперсиях на их основе



М. В. Базунова, А. А. Базунова, Е. С. Хлобыстова, Е. И. Кулиш

Базунова Марина Викторовна, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, mbazunova@mail.ru

Базунова Анна Андреевна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, sport-bsu@mail.ru

Хлобыстова Елена Сергеевна, студент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, khlobystovalena@yandex.ru

Кулиш Елена Ивановна, доктор химических наук, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, onlyalena@mail.ru

Получение устойчивых полимер-коллоидных дисперсий на основе водорастворимых полимеров и неорганических коллоидных частиц, например золя йодида серебра, с последующим удалением дисперсионной среды является одним из способов создания гибридных материалов биомедицинского назначения (пленок, трехмерных матриц). Данная работа посвящена изучению возможности повышения стабильности полимер-коллоидных систем на основе золей йодида серебра и полисахаридов хитозана и сукцинила хитозана за счет снижения суммарного заряда макромолекул. Показано, что при использовании в качестве полимерных стабилизаторов частиц золей йодида серебра частично нейтрализованных хитозана и сукцинила хитозана наблюдается агрегативная устойчивость полимер-коллоидной системы, об этом свидетельствует отсутствие увеличения размеров частиц дисперсий в течение достаточно длительного времени. Определено, что уменьшение заряда макромолекулы хитозана уменьшает устойчивость полимер-коллоидных дисперсий на основе хитозана и золей йодида серебра как с положительно, так и с отрицательно заряженными частицами. Установлено, что для полимер-коллоидных дисперсий сукцинил хитозана – золь йодида серебра в случае золя с отрицательно заряженными коллоидными частицами понижение заряда макромолекулы понижает устойчивость дисперсии, а в случае золя с положительно заряженными частицами – повышает.

Ключевые слова: гибридные наноконпозиты, лиофобные золи, спектр мутности, наночастицы, агрегативная устойчивость золей.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-32-37>

В настоящее время ультрадисперсные системы в виде коллоидных растворов, порошков и наноконпозитов широко применяются в разных областях науки и техники, таких как нанoeлектроника, охрана окружающей среды и, конечно же, медицина. Можно говорить о создании и интенсивном развитии целого ряда направлений, связанных с использованием наночастиц в биомедицинских целях [1].

Коллоидные растворы галогенидов серебра, например золи йодида серебра, могут быть использованы при получении гибридных материалов медицинского назначения и носителей для адресной доставки лекарственных средств, так как проявляют антимикробные свойства, отличаются отсутствием мутагенного действия и не оказывают дестабилизирующего действия на мембраны эритроцитов [2–4]. К сожалению, одной из основных проблем при получении лиофобных золей, к которым относятся и золи AgI, является их термодинамическая неустойчивость (особенно в присутствии электролитов) и необходимость стабилизации [5, 6]. Число возможных путей стабилизации коллоидных дисперсий невелико. Одним из основных способов является полимерная стабилизация [7]. Именно полимерные молекулы с молекулярной массой больше 10 000 а.е.м. имеют размеры, необходимые для обеспечения стабильности коллоидов. Стабилизация полимерами, по сути, обусловлена либо увеличением вязкости дисперсионной среды (диффузионный фактор), либо специфической адсорбцией макромолекул на поверхности коллоидных частиц.

По большому счету любой полимер, растворимый в дисперсионной среде, может служить эффективным стабилизирующим агентом для лиофобного золя. Но в том случае, когда предполагаемое использование синтезируемых лиофобных золей связано с медициной, к выбору полимера-стабилизатора необходимо подходить достаточно осторожно, отдавая предпочтение тем из них, которые являются био- и гемосовместимыми, например полисахаридам. Так, очень перспективными полимерными стабилизаторами



коллоидных частиц являются полисахарид хитозан (ХТЗ) и его производные, например сукцинил хитозана (СХТЗ). Преимуществами ХТЗ и его производных при создании материалов медицинского назначения являются биосовместимость с живыми тканями, близость по функциональным качествам к компонентам дермы *in vivo*, бактериостатичность, способность к биодеградации и др. [8–10].

К факторам, определяющим принципиальную возможность получения коллоидных частиц лиофобных золей с узким распределением частиц по размерам и длительной устойчивостью к агрегации при полимерной стабилизации, относятся: длина цепей полимера, соотношение концентрации макромолекул и наночастиц, гидрофильно-гидрофобный баланс цепей полимера при синтезе золей в водной среде и термодинамическое качество растворителя по отношению к полимеру [5].

При оценке стабилизирующего действия полимеров, имеющих ионогенную природу, помимо перечисленных факторов необходимо учитывать большой вклад в стабилизацию заряженных частиц лиофобных золей электростатического фактора. Макромолекулы ХТЗ и СХТЗ имеют достаточно высокий суммарный заряд за счет диссоциации $-\text{NH}_3^+\text{COO}^-$ групп в случае уксуснокислого раствора ХТЗ и $-\text{COONa}$ групп в растворе СХТЗ.

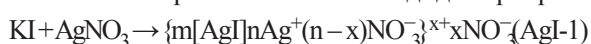
Таким образом, целью данной работы является изучение возможности повышения стабильности полимер-коллоидных систем на основе золей йодида серебра и полисахаридов ХТЗ и СХТЗ за счет снижения суммарного заряда макромолекул.

Экспериментальная часть

В работе использовали полисахариды ХТЗ (ТУ 9289-067-00472124-03) со степенью деацетиляции 82% и М.м. = 80000 а.е.м. и СХТЗ М.м. = 247 кДа и степенью замещения 75% (ТУ 9284-027-11734126-08) производства ЗАО «Био-прогресс» (г. Щелково).

Положительно и отрицательно заряженные частицы золя (AgI-1 и AgI-2 соответственно) получены смешением равно концентрированных (0,001 моль/л) растворов нитрата серебра с йодидом калия в объемном соотношении 10 : 7 и 7 : 10 соответственно [11].

Схема образования золей йодида серебра:



С целью понижения суммарного заряда цепей СХТЗ были приготовлены 1%-ные растворы СХТЗ в 0,005–0,01 Н соляной кислоте.

Для понижения суммарного заряда цепей ХТЗ в 0,01 Н раствор гидроксида натрия была добавлена концентрированная уксусная кислота так, чтобы ее концентрация составила 1% (без учета нейтрализации), затем добавлена навеска ХТЗ так, чтобы его концентрация составила 1%.

Для получения полимер-коллоидных дисперсий (ПКД) AgI – ХТЗ и AgI – СХТЗ смешивали равные объемы полученных частично нейтрализованных растворов ХТЗ или СХТЗ и золя.

Оптическую плотность золей и ПКД на их основе измеряли на концентрационном фотокориметре КФК-2МП в диапазоне длин волн $\lambda = 340\text{--}750$ нм с шагом 40 нм при $t = 25^\circ \text{C}$. Для сравнительной характеристики исследуемых систем использовали значение оптической плотности при $\lambda = 540$ нм.

Для определения среднего размера частиц (r , нм) и числовой концентрации (N , $1/\text{см}^3$) частиц золей йодида серебра и ПКД использовали метод спектра мутности [12, 13]. Данный метод применяют для широкого круга задач физической химии полимеров и коллоидов, биофизики и биохимии. Метод спектра мутности заключается в том, что на основании турбидиметрических данных находится значение волнового экспонента n как тангенс угла наклона прямой в координатах $\lg D - \lg \lambda$, зависящий от размера и числа рассеивающих свет частиц. Поскольку с увеличением размеров частиц закон Релея перестает соблюдаться, при соотношении размера дисперсных частиц r и длины волны $\lambda r/\lambda > 0,1$ волновой экспонент n в уравнении $D \sim \lambda^n$ принимает значения $n < 4$. При этом в диапазоне значений $2 < n < 4$ размер частиц и их числовую концентрацию можно определить по формулам

$$r = \alpha \lambda_{\text{cp}} / 2\pi \mu_1,$$

$$N = \frac{1,26 \cdot 10^{17} \cdot \tau}{(\lambda')^2 \cdot K \cdot \alpha^2},$$

где $\tau = 2,3D_{\text{cp}}/I_{\text{кюв}}$ – мутность системы; $I_{\text{кюв}}$ – длина кюветы, см; μ_1 – показатель преломления дисперсионной среды; $\lambda' = \lambda_{\text{cp}}/\mu_1$, Å, – длина волны света в растворе, за которую берется среднее значение используемого диапазона длин волн, деленное на показатель преломления дисперсионной среды; α и K – характеристические функции светорассеяния.

За время потери устойчивости золя τ принимали время, по достижении которого ПКД претерпевает фазовое разделение, выражающееся в уменьшении оптической плотности системы вследствие осветления верхнего слоя.



Результаты и их обсуждение

Получение устойчивых ПКД на основе водорастворимых полимеров и неорганических коллоидных частиц, например золя йодида серебра, с последующим удалением дисперсионной среды является одним из способов создания гибридных материалов биомедицинского назначения (пленок, трехмерных матриц). При реализации данного способа следует учесть, что, с одной стороны, чем больше межфазная поверхность, тем выше биологическая активность золя [14], или лучше совместимость компонентов в гибридном нанокompозите [15]. С другой стороны, тем ниже агрегативная устойчивость системы вследствие большой поверхностной энергии и небольшого их заряда (из-за незначительного избытка потенциалопределяющих ионов).

Несмотря на важность определения условий, позволяющих получить золи с малым средним размером частиц и высокой межфазной поверхностью, не менее важной задачей является сохранение устойчивости золя в процессе получения, функционирования или хранения материалов на их основе. Время, в течение которого система со-

храняет устойчивость, должно быть по крайней мере сопоставимо со временем формирования материала (2–3 суток). Особенно это касается положительно заряженных мицелл золя йодида серебра, антимикробная активность которого в отношении грамотрицательных микроорганизмов должна быть достаточно высока, но которые, как известно [6], характеризуются существенно меньшей стабильностью, нежели золи, мицеллы которых несут на себе отрицательный заряд.

В данной работе предпринята попытка более точного регулирования агрегативной устойчивости ПКД хитозан – золь AgI и сукцинил хитозана – золь AgI с помощью изменения pH среды, что для данных полиэлектролитов равнозначно изменению заряда макроцепей.

Полимер-коллоидные дисперсии получали смешением нейтрализованного до pH 4,1 0,01 N раствором щелочи уксуснокислого раствора хитозана и золь AgI-1 или AgI-2. Как следует из данных, представленных в табл. 1, ПКД ХТЗ – золь AgI-1 не претерпевают фазового разделения в течение 6 суток, а ПКД ХТЗ – AgI-2 сохраняют свою устойчивость в течение еще более длительного времени.

Таблица 1 / Table 1

Характеристики дисперсной фазы золя йодида серебра и ПКД ХТЗ – золь йодида серебра
Characteristics of the dispersed phase of a silver iodide sol and polymer colloidal dispersion of chitosan-sol of silver iodide

Исследуемая система / System under study	Время потери устойчивости ПКД, ч / Polymer-colloidal dispersions stability loss time, h	Радиус частиц дисперсной фазы, нм / The radius of the particles of the dispersed phase, nm
1% ХТЗ – AgI-1	208	64
1% ХТЗ – AgI-2	225	56
1% ХТЗ – AgI-1 + 0,01 N NaOH	168	124
1% ХТЗ – AgI-2 + 0,01 N NaOH	100	89
0,01 N NaOH + AgI-1	0,5	690
0,01 N NaOH + AgI-2	1	248

Следовательно, уменьшение заряда макромолекулы увеличивает устойчивость ПКД ХТЗ – золь йодида серебра как с положительно, так и с отрицательно заряженными мицеллами.

С целью понижения суммарного заряда цепей СХТЗ были приготовлены растворы 1% СХТЗ в 0,005–0,01 N соляной кислоте, pH которых составил 6,5–5,9. Установлен интересный факт, что если в случае золя с отрицательно заряженными мицеллами понижение заряда макромолекулы понижает устойчивость ПКД СХТЗ – золь йодида серебра, то в случае золя с положительно заряженными частицами – повышает. Вероятно, изначально неустойчивая вследствие сильного электростатического взаимодействия система СХТЗ–AgI-1 становится более устойчивой при

частичной нейтрализации заряда макромолекулы. Данные по времени потери устойчивости и размерам частиц ПКД СХТЗ – золь йодида серебра приведены в табл. 2.

Из данных, представленных на рис. 1–4, следует, что при использовании в качестве полимерных стабилизаторов частиц золь йодида серебра, частично нейтрализованных ХТЗ и СХТЗ, наблюдается агрегативная устойчивость полимер-коллоидной системы – об этом свидетельствует отсутствие увеличения размеров комплексов (см. рис. 1 и 3) в течение достаточно длительного времени. Увеличение размера частиц приводит к уменьшению их числа (см. рис. 2 и 4) и поэтому значительно уменьшается межфазная поверхность.



Таблица 2 / Table 2

Характеристики дисперсной фазы золя йодида серебра и ПКД СХТЗ – золь йодида серебра
Characteristics of the dispersed phase of a silver iodide sol and polymer colloidal dispersion of succinyl chitosan-sol of silver iodide

Исследуемая система / System under study	Время потери устойчивости ПКД, ч / Polymer-colloidal dispersions stability loss time, h	Радиус, нм / The radius of the particles of the dispersed phase, nm
1% СХТЗ – AgI-1	72	63
1% СХТЗ – AgI-2	1450	59
1% СХТЗ – AgI-1+ 0,01 Н НСl	144	78
1% СХТЗ – AgI-2+ 0,01 Н НСl	288	75
0,01 Н НСl + AgI-1	0,5	1100
0,01 Н НСl + AgI-2	1	83

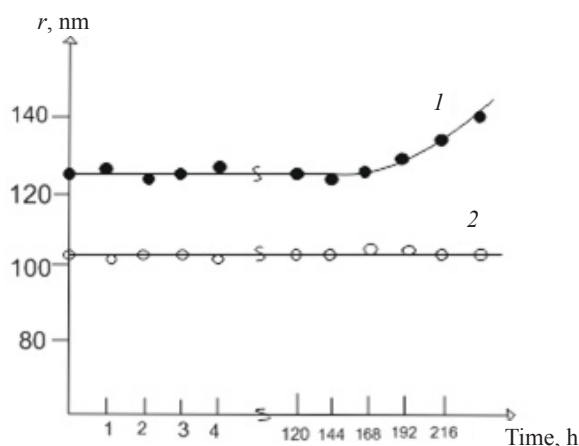


Рис. 1. Зависимость размера частиц ПКД 1% ХТЗ – AgI в присутствии 0,01 Н NaOH от времени; 1 – 1% ХТЗ – AgI-1; 2 – 1% ХТЗ – AgI-2

Fig. 1. Dependence of particle size of polymer colloidal dispersion of 1% chitosan – AgI in the presence of 0,01 Н NaOH on the time; 1 – 1% chitosan – AgI-1; 2 – 1% chitosan – AgI-2

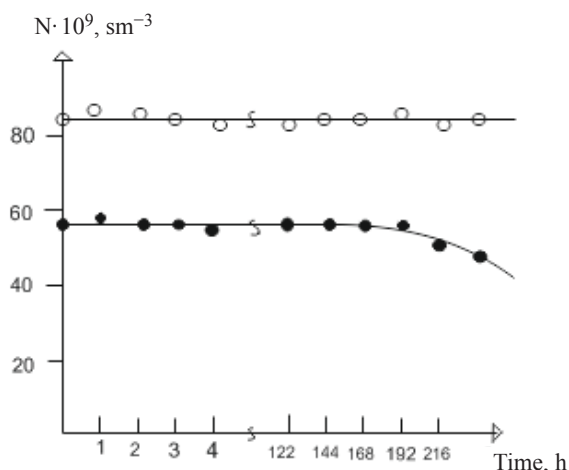


Рис. 2. Зависимость числа частиц ПКД 1% ХТЗ – AgI в присутствии 0,01 Н NaOH от времени; 1 – 1% ХТЗ – AgI-1; 2 – 1% ХТЗ – AgI-2

Fig. 2. Dependence of the number of particles of polymer colloidal dispersion of 1% chitosan – AgI in the presence of 0,01 Н NaOH on time; 1 – 1% chitosan – AgI-1; 2 – 1% chitosan – AgI-2

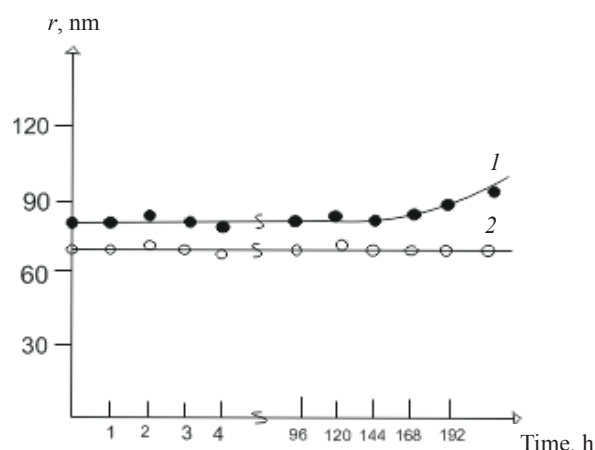


Рис. 3. Зависимость размера частиц ПКД 1% СХТЗ – AgI в присутствии 0,01 Н НСl от времени; 1 – 1% СХТЗ – AgI-1; 2 – 1% СХТЗ – AgI-2

Fig. 3. Dependence of particle size of polymer colloidal dispersion of 1% succinyl chitosan – AgI in the presence of 0,01 Н HCl on the time; 1 – 1% succinyl chitosan – AgI-1; 2 – 1% succinyl chitosan – AgI-2

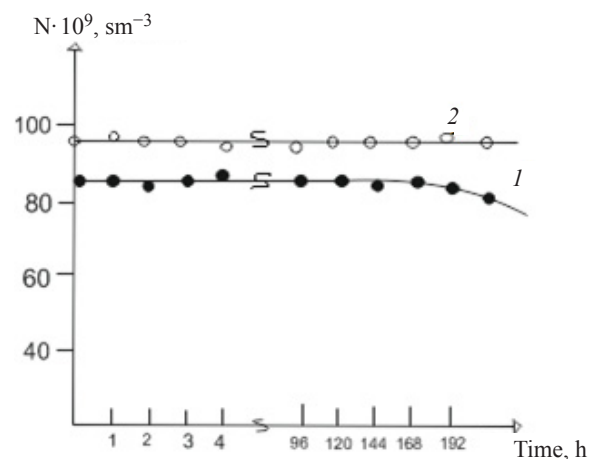


Рис. 4. Зависимость числа частиц ПКД 1% СХТЗ – AgI в присутствии 0,01 Н НСl от времени; 1 – 1% СХТЗ – AgI-1; 2 – 1% СХТЗ – AgI-2

Fig. 4. Dependence of the number of particles of polymer colloidal dispersion of 1% succinyl chitosan – AgI in the presence of 0,01 Н HCl on time; 1 – 1% succinyl chitosan – AgI-1; 2 – 1% succinyl chitosan – AgI-2



Таким образом, в данной работе установлены возможности более точного регулирования агрегативной устойчивости ПКД хитозан – золь AgI и СХТЗ – золь AgI с помощью изменения pH среды.

Выводы

1. Показано, что уменьшение заряда макромолекулы хитозана уменьшает устойчивость полимер-коллоидных дисперсий на основе хитозана и золь йодида серебра как с положительно, так и с отрицательно заряженными частицами.

2. Установлено, что для полимер-коллоидных дисперсий сукцинил хитозана – золь йодида серебра в случае золя с отрицательно заряженными коллоидными частицами понижение заряда макромолекулы понижает устойчивость дисперсии, а в случае золя с положительно заряженными частицами – повышает.

Список литературы

1. Федотчев Т. А., Оленин А. Ю., Старостин К. М., Лисичкин Г. В., Банин В. В., Шимановский Н. Л. Перспективы применения наночастиц золота, серебра и оксида железа для повышения эффективности химиотерапии опухолевых новообразований // Хим.-фарм. журн. 2015. Т. 49, № 4. С. 11–22.
2. Eliopoulos P., Mourelatos D. Lack of genotoxicity of silver iodide in the SCE assay in vitro, in vivo, and in the Ames/microsome test // Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis. 1998. Vol. 18, iss. 6. P. 303.
3. Capelli Christofer C. Antimicrobial compositions useful for medical applications. Patent 5, 326,567 USA. 1994.
4. Шамратова В. Г., Шарафутдинова Л. А., Хисматуллина З. Р., Базунова М. В., Кулиш Е. И., Валеев Д. Р. Сравнительная оценка влияния ультрадисперсных систем на основе комплексов хитозана и его производных с коллоидными частицами йодида серебра на структурно-функциональные свойства эритроцитов // Биомедицина. 2015. № 3. С. 69.
5. Литманович О. Е., Паписов И. М. Влияние длины макромолекул на размер частиц металла, восстановленного в полимерном растворе // Высокомолекулярные соединения А. 1999. Т. 41, № 11. С. 1824–1830.
6. Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445 с.
7. Henner Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / под ред. Ю. С. Липатова. М.: Мир, 1986. 487 с.
8. Сливкин А. И., Лапенко В. Л., Арзамасцев А. П., Болгов А. А. Аминоглюканы в качестве биологически активных компонентов лекарственных средств (обзор за период 2000–2004 г.) // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 73–87.
9. Alekseeva T. P., Bogoslovskaya O. A., Olkhovskaya I. P., Glushchenko N. N., Rakhmetova A. A., Ilina A. V., Varlamov V. P., Baitukalov T. A., Levov A. N. Wound healing potential of chitosan and N-sulfosuccinoyl chitosan derivatives // Biology Bulletin. 2010. Vol. 37, № 4. P. 339–345. DOI: 10.1134/S1062359010040023
10. Бузинова Д. А., Абрамов А. Ю., Шиповская А. Б. Свойства пленок из хитозана разных химических форм // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2011, Т. 11, вып. 2. С. 31–38.
11. Bazunova M. V., Valiev D. R., Yazlikbaeva D. Sh., Kulish E. I. The Method of Turbidity Spectrum in Determining the Size and Number of the Particles of Silver Iodide Sols // Вестн. Башкир. ун-та. 2016. Т. 21, № 1. С. 53–54.
12. Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. 736 с.
13. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 1977. 177 с.
14. Schrand A. M., Ciftan Hens S. A., Shenderova O. A. Nanodiamondparticles: properties and perspectives for bioapplications // Critical Reviews in Solid State Materials Sciences. 2009. Vol. 34. P. 18–74.
15. Лотов В. А. Нанодисперсные системы в технологии строительных материалов и изделий // Изв. Том. политех. ун-та. 2007. Т. 311, № 3. С. 84–88.

Образец для цитирования:

Базунова М. В., Базунова А. А., Хлобыстова Е. С., Кулиш Е. И. Влияние суммарного заряда макромолекул хитозана и сукцинилла хитозана на устойчивость частиц золь йодида серебра в полимер-коллоидных дисперсиях на их основе // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-32-37>

Total Charge of Chitosan and Chitosan Succinyl Macromolecules Effect on the Stability of Particles of Silver Iodide Sols in Polymer-Colloidal Based Dispersions

M. V. Bazunova, A. A. Bazunova, E. S. Khlobystova, E. I. Kulish

Marina V. Bazunova, <https://orcid.org/0000-0003-3160-3958>, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, mbazunova@mail.ru

Anna A. Bazunova, <https://orcid.org/0000-0003-2185-6492>, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, sport-bsu@mail.ru

Elena S. Khlobystova, <https://orcid.org/0000-0002-4876-9148>, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, khlobystovalena@yandex.ru

Elena I. Kulish, <https://orcid.org/0000-0002-6240-0718>, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, onlyalena@mail.ru



Obtaining stable polymer-colloidal dispersions based on water-soluble polymers and inorganic colloidal particles, such as silver iodide sol, followed by removal of the dispersion medium is one of the ways to create hybrid biomedical materials (e.g. films, three-dimensional matrices). The current work is devoted to studying the possibility of increasing the stability of polymer-colloidal systems based on silver iodide sols, succinyl chitosan and chitosan polysaccharides by reducing the total charge of macromolecules. It was shown that using particles of silver iodide sols as polymer stabilizers, partially neutralized chitosan and chitosan succinyl were observed to exhibit aggregative stability of the polymer-colloidal system. The absence of the increase in dispersions particles size for a rather long time was the evidence of that. It was found that decrease in the charge of chitosan macromolecules reduced the stability of polymer-colloidal dispersions based on chitosan and silver iodide sols with both positively and negatively charged particles. It was determined that for polymer-colloidal dispersions of succinyl chitosan-sol silver iodide in the case of a sol with negatively charged colloidal particles, the reduction in the charge of the macromolecule decreased the stability of the dispersion, while in the case of a sol with positively charged particles the stability is increased.

Keywords: hybrid nanocomposites, lyophobic sols, turbidity spectrum, nanoparticles, aggregative stability of sols.

References

1. Fedotchev T. A., Olenin A. Yu., Starostin K. M., Lisichkin G. V., Banin V. V., Shimanovskii N. L. Prospects for the use of gold, silver and iron oxide nanoparticles to increase the effectiveness of chemotherapy for tumor neoplasms. *Journal of Pharmacy and Chemistry*, 2015, vol. 49, no. 4, pp. 11–22 (in Russian).
2. Eliopoulos P., Mourelatos D. Lack of genotoxicity of silver iodide in the SCE assay in vitro, in vivo, and in the Ames/microsome test. *Teratogenesis, Carcinogenesis, and Mutagenesis*, 1998, vol. 18, iss. 6, pp. 303–308.
3. Capelli Christofer C. Antimicrobial compositions useful for medical applications. Patent 5, 326,567 USA. 1994.
4. Shamratova V. G., Sharafutdinova L. A., Hismatullina Z. R., Bazunova M. V., Kulish E. I., Valiev D. R. Comparative evaluation of the effect of ultrafine systems based on complexes of chitosan and its derivatives with colloidal particles of silver iodide on the structural and functional properties of red blood cells. *Biomedicine*, 2015, no. 3, pp. 69 (in Russian).
5. Litmanovich O. E., Papisov I. M. Influence of the length of macromolecules on the particle size of a metal reduced in a polymer solution. *Vysokomolekulyarnye soedineniya* [High Molecular Weight Compounds]. A. 1999, vol. 41, no. 11, pp. 1824–1830 (in Russian).
6. Shchukin E. D., Percov A. V., Amelina E. A. *Kolloidnaya himiya*. 3-e izd., pererab. i dop. [Colloid Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2004. (in Russian).
7. Nepper D. *Stabilizaciya kolloidnyh dispersij polimerami* [Colloidal Dispersions' Polymer Preservation]. Ed. by Yu. S. Lipatova. Moscow, Mir Publ., 1986. 487 p. (in Russian).
8. Slivkin A. I., Lapenko V. L., Arzamascev A. P., Bolgov A. A. Aminoglucans as biologically active components of drugs (review for the period 2000–2004). *Voronezh State University Journal. Seriya: Himiya. Biologiya. Farmaciya*, 2005, no. 2, pp. 73–87 (in Russian).
9. Alekseeva T. P., Bogoslovskaya O. A., Olkhovskaya I. P., Glushchenko N. N., Rakhmetova A. A., Ilina A. V., Varlamov V. P., Baitukalov T. A., Levov A. N. Wound healing potential of chitosan and N-sulfosuccinoyl chitosan derivatives. *Biology Bulletin*, 2010, vol. 37, no. 4, pp. 339–345. DOI: 10.1134/S1062359010040023
10. Buzinova D. A., Abramov A. Yu., Shipovskaya A. B. Properties of chitosan films of various chemical forms. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2011, vol. 11, iss. 2, pp. 31–38 (in Russian).
11. Bazunova M. V., Valiev D. R., Yazlikbaeva D. Sh., Kulish E. I. The Method of Turbidity Spectrum in Determining the Size and Number of the Particles of Silver Iodide Sols. *Bashkir University Journal*, 2016, vol. 21, no. 1, pp. 53–54 (in Russian).
12. Klenin V. I. *Termodinamika sistem s gibkocepnymi polimerami* [Thermodynamics of Systems with Flexible Polymers]. Saratov, Izd-vo Saratovskogo universiteta, 1995. 736 p. (in Russian).
13. Klenin V. I., Shchegolev S. Yu., Lavrushin V. I. i dr. *Harakteristicheskie funkcii svetorasseyaniya dispersnyh sistem* [Characteristic Functions of Disperse Systems' Light Diffusion]. Saratov, Izd-vo Saratovskogo universiteta, 1977. 177 p. (in Russian).
14. Schrand A. M., Ciftan Hens S. A., Shenderova O. A. Nanodiamondparticles: Properties and Perspectives for bioapplications. *Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, 2009, vol. 34, pp. 18–74.
15. Lotov V. A. Nanodispersed Systems in Technology of Construction Materials and Produce. *Tomsk Polytechnic University News*, 2007, vol. 311, no. 3, pp. 84–88 (in Russian).

Cite this article as:

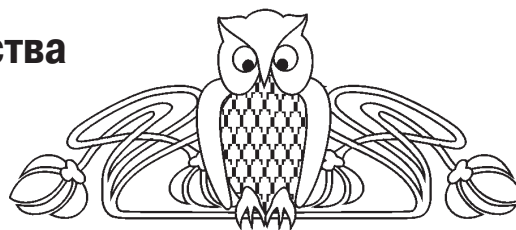
Bazunova M. V., Bazunova A. A., Khlobystova E. S., Kulish E. I. Total Charge of Chitosan and Chitosan Succinyl Macromolecules Effect on the Stability of Particles of Silver Iodide Sols in Polymer-Colloidal Based Dispersions. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 32–37 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-32-37>



УДК 66.095.26-922.3:[547.995.12:(678.744.322+678.745.842)]"2004/2019"

Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров

Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков



Байбурдов Тельман Андреевич, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»», кандидат химических наук, доцент кафедры полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, 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

Проведен поиск и анализ научной литературы на английском языке за 2004–2019 гг., посвященной привитой полимеризации акриловых мономеров (на примере акриловой кислоты и акриламида) на хитозан в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Выявлено, что для прививки применяется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия или аммония, нитрат церия-аммония, использовались также микроволновое и УФ-излучение, гамма-лучи. Для получения геля вводят сшивающий агент – N,N' -метиленисакриламид, сшивка производится также глутаральдегидом. Наряду с акриловой кислотой и акриламидом применяются и другие мономеры (гидроксиэтилметакрилат). В ряде случаев хитозан предварительно кватернизируют (хлоридом 2,3-эпоксипропилтриметиламмония) или модифицируют (малеиновым ангидридом, хлоридом 2-пиридил-ацетилхитозана), для функционализации вносят добавки (гумат натрия, мусковит, аттапульгит, наночастицы серебра, эпидермальный фактор роста). Интересны гидрогели с двойной сеткой, нанокомпозиты на основе привитого хитозана, гидрогелевые микросферы с перестраиваемыми макропористыми структурами. Оценена перспективность применения продуктов привитой сополимеризации в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжелых металлов), водопоглотителей, флокулянтов, антибактериальных агентов (в том числе нанокомпозитов), в биомедицинской инженерии (макропористые скаффолды для моделирования нервной ткани).

Ключевые слова: привитой полимер, привитая полимеризация, хитозан, акриловые мономеры, акриламид, акриловая кислота.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>

Растущие затраты на добычу полезных ископаемых и повсеместное истощение их запасов стимулируют разработку материалов из возобновляемых ресурсов [1]. Для этого широко используются целлюлоза, крахмал и хитин (пере-

рабатываемый в хитозан) – распространенные, биоразлагаемые и недорогие природные полимеры. Однако расширение области их применения как материалов ограничивается недостатком тех ценных свойств, которые присущи синтетическим полимерам. Поэтому значительные усилия направлены на химическую модификацию природных полисахаридов для повышения устойчивости к нагреванию и истиранию, механической прочности, водоотталкивающих или масло-отталкивающих свойств, антибактериальной активности. Удобным способом придавать природным полимерам новые химические и физические свойства является прививка на их основные цепи боковых цепочек синтетических полимеров.

В настоящей статье рассматривается прививка акриловых мономеров (акриловой кислоты – АК, акриламид – АА) на цепь хитозана (ХТЗ). Иногда на основную цепь прививают готовые макромолекулы – полиакриловую кислоту (ПАК) или полиакриламид (ПАА).

Прививка акриловой кислоты на хитозан

Для прививки на хитозан акриловой кислоты чаще применялось персульфатное инициирование (персульфат калия $K_2S_2O_8$ – ПСК, персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ – ПСА). Так, авторы [2] получали ХТЗ-прив-ПАК в виде наносфер, легированных ионами меди, кадмия, свинца и цинка. Такие наносферы генерируют независимые электрохимические сигналы и реагируют с глутаральдегидом (ГА) для иммобилизации меченых антител. Используя модифицированные наносферы в качестве иммунопроб, изготовили иммуносенсор типа «сэндвич» для одновременного обнаружения четырех опухолевых маркеров рака поджелудочной железы. Этот иммуносенсор продемонстрировал низкие пределы обнаружения. Его применили при анализе клинических образцов сыворотки, и результаты хорошо согласовывались с результатами иммуноферментного анализа.

Синтез наносфер ХТЗ-прив-ПАК, легированных Cd^{2+} : 0,5 г хитозана растворяли в 50 мл деионизированной воды с 630 мкл АК и 1 ммоль



CdCl_2 и перемешивали на магнитной мешалке до прозрачного раствора. Полимеризацию проводили при 80°C после добавления $0,1$ ммоль ПСК при продолжающемся перемешивании. После появления опалесцирующей суспензии реакцию продолжали еще 4 ч, после чего к 10 мл раствора добавляли избыток раствора ГА и перемешивали в течение 6 ч при комнатной температуре. Полученные наносферы центрифугировали при 6000 об/мин, тщательно промывали деионизированной водой, диспергировали в ней же и хранили при 4°C . Аналогичным способом синтезировали наносферы ХТЗ-прив-ПАК, легированные Pb^{2+} .

Хитозан перед прививкой АК иногда модифицируют, например малеиновым ангидридом (МА), как описано в статье [3]. В гомогенной системе получали ХТЗ-прив-ПАК и использовали в качестве адсорбента для удаления Cu^{2+} из водного раствора. Максимальная адсорбционная емкость по Cu^{2+} составила 204 мг/г, а предельная адсорбционная емкость по Ленгмюру – 210 мг/г, заметно увеличившись после прививки.

Методика: 2 г хитозана и 15 г МА добавляли в 100 мл сухого N,N -диметилформамида (ДМФА) в трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл с магнитной мешалкой, азотной линией и обратным холодильником. Смесь нагревали до 115°C и продолжали перемешивать в течение 8 ч в токе азота. Затем охлаждали до комнатной температуры и фильтровали. Бледно-коричневый раствор выливали в ледяную воду с образованием хлопьевидного осадка. Продукт выделяли фильтрацией, очищали экстракцией этанолом по Сокслету и сушили, получая малеилхитозан в виде бледно-коричневого порошка. $0,5$ г высушенного малеилхитозана растворяли в 70 мл ДМФА в атмосфере азота при перемешивании и затем вносили $0,1$ г ПСК в течение 10 мин. Затем в реакционную систему добавляли $1,5$ г АК в 10 мл воды. Полимеризацию проводили при 70°C в течение 4 ч в атмосфере азота. Продукт отфильтровывали и очищали от гомополимера экстракцией горячей деионизированной водой и этанолом в течение 24 ч. Гранулированный продукт сушили в вакууме при 60°C до постоянного веса.

В статье [4] хитозан брали в форме аминоксилхитозана и синтезировали суперсорбент, прививая АК радикальной полимеризацией (инициатор – ПСА, сшивающий агент N,N' -метиленисакриламид – МБА). По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), получалась поверхность с однородной структурой взаимосвязанных пор. Продукт перспективен в качестве водоудерживающего агента.

А в работе [5] суперсорбент синтезировали с использованием хлорида 2-пиридил-ацетилхитозана (ХПАХ), АК и АА в водном растворе радикальной полимеризацией. Он имел высокое водопоглощение – 615 г/г по дистиллированной воде и 44 г/г по $0,9\%$ раствору NaCl , показал высокое водоудержание и возможность повторного использования. Введение антибактериальных групп усилило антибактериальные свойства в отношении *Escherichia coli* (*E. coli*) и *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

Синтез хлорацетилхитозана (ХАХ): $1,62$ г порошка хитозана всыпали в 100 мл деионизированной воды при комнатной температуре и энергично перемешивали. Добавляли $3,02$ мл хлорацетилхлорида и перемешивали в течение 12 ч. После этого раствор концентрировали в вакуумном роторном испарителе, добавляли этанол для осаждения и отфильтровывали осадок, который трижды промывали этанолом и лиофилизировали до постоянного веса.

Синтез ХПАХ: $0,3$ г ХАХ растворяли в 20 мл диметилсульфоксида (ДМСО) при перемешивании и по каплям добавляли $0,5$ мл пиридина. После перемешивания при 60°C в течение 24 ч продукт осаждали избытком ацетона и лиофилизировали.

Получение суперсорбента: ХПАХ растворяли в деионизированной воде и нагревали до 60°C в атмосфере азота, к раствору добавляли ПСА. Через 15 мин к раствору по каплям добавляли АК, АА и МБА. Реакция длилась 3 ч при 80°C , а затем рН доводили до 7 одномолярным раствором NaOH . После дегидратации метанолом продукт сушили в печи при 60°C до постоянного веса, измельчали и просеивали через сито 60 – 80 меш.

Другим методом предварительной подготовки хитозана к привитой сополимеризации является кватернизация [6]. Использование кватернизованного хитозана улучшало антибактериальную активность продукта в отношении *E. coli* и *S. aureus*. Содержание сшивающего агента, инициатора и АА оказывало влияние на водопоглощение, а также на антибактериальную активность в отношении *E. coli*. Применение АА увеличивало прочность гидрогеля и водопоглощение в $0,9\%$ растворе NaCl . Гидрогель-суперсорбент также обладал чувствительностью к рН.

Кватернизация хитозана: 5 г хитозана диспергировали в $112,5$ мл изопропилового спирта в течение 4 ч при 60°C в колбе на 250 мл с магнитной мешалкой. Затем в $37,5$ мл воды растворяли 25 г хлорида 2,3-эпоксипропилтриметиламмония и добавляли в раствор, нагревали до 85°C и



оставляли на мешалке с обратным холодильником на 24 ч. Продукт отфильтровывали, растворяли в воде, диализовали в течение двух суток и лиофилизировали. Получали хлорид 2-гидроксипропилтриметиламмония хитозана (ХГПТМАХ).

Получение гидрогелей-суперабсорбентов: синтезированный ХГПТМАХ растворяли в воде в колбе на 50 мл. АК частично нейтрализовали 4 М раствором NaOH и добавляли АА. Смесь приливали к раствору ХГПТМАХ при 30° С при перемешивании, затем добавляли водный раствор инициатора (ПСК) в атмосфере азота. После перемешивания в течение 15 мин к реакционной смеси приливали водный раствор МБА в атмосфере азота. Водяную баню выдерживали при 65° С в течение 3 ч до завершения реакции полимеризации. Получившийся гидрогель несколько раз промывали безводным этанолом, разрезали на мелкие кусочки и сушили при 40° С.

В трех следующих работах привитые сополимеры сшивали и добавляли дополнительное вещество в практических целях. В статье [7] это гумат натрия (для улучшения водопоглощения). Привитой полимеризацией АК на хитозан в водном растворе (инициатор – ПСА, сшивающий агент – МБА) получали многофункциональный суперабсорбент ХТЗ-прив-ПАК/ГН. При содержании гумата натрия 10% наблюдалось наивысшее водопоглощение (183 г/г в дистиллированной воде и 41 г/г в 0,9% растворе NaCl).

Методика: заданное количество хитозана растворяли в 30 мл 1% раствора уксусной кислоты в четырехгорлой колбе на 250 мл, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, воронкой и азотной линией. После продувки азотом в течение 30 мин вводили ПСА. Через 10 мин добавляли смешанный раствор 3,60 г АК с заданными количествами МБА и ГН в 10 мл воды. Водяную баню выдерживали при 80° С в течение 3 ч. Полученный продукт переносили в 2 М водный раствор NaOH для нейтрализации до pH 7, а затем образцы сушили в печи при 70° С до постоянного веса. Продукт мололи, получая частицы размером в диапазоне 40–80 меш.

В работе [8] добавляли аттапульгит. Сополимеризацией в водном растворе получали композитный адсорбент с трехмерными поперечно-сшитыми полимерными сетками на основе хитозана и проверяли эффективность удаления аммонийного азота из сточных вод.

Методика: заданное количество хитозана растворяли в 1% уксусной кислоте в 5-литровом стеклянном реакторе с мешалкой, обратным холодильником, термометром и азотной линией. После удаления кислорода раствор постепенно

нагревали в атмосфере азота до 60° С и добавляли ПСА. Затем в реакционный реактор вливали смесь, состоящую из АК, МБА и диспергированного аттапульгита. Раствор перемешивали при 70° С в течение 3 ч. Полученный гранулированный продукт нейтрализовали раствором NaOH до pH 6–7, обезвоживали спиртом и сушили при 70° С до постоянного веса. Полученный сорбент перед использованием просеивали через сито 200 меш.

В работе [9] задействовали глину (мусковит). Методом радикальной привитой полимеризации в водном растворе получали гранулированные суперабсорбентные композиты ХТЗ-прив-ПАК/мусковит. Исследовали абсорбцию и набухание суперабсорбентных композитов в солевых растворах и растворах с различным pH. Введение ионообменного мусковита в полимерную сетку ХТЗ-прив-ПАК улучшало водопоглощение и скорость набухания по сравнению с мусковитом.

Методика: 0,50 г хитозана растворяли в 30 мл 1% раствора уксусной кислоты в четырехгорлой колбе на 250 мл с механической мешалкой, обратным холодильником, воронкой и азотной линией. После продувки азотом в течение 30 мин вводили 0,0954 г ПСА. Через 10 мин добавляли смесь из 3,60 г АК, 0,1198 г МБА, 0,4795 г мусковита и 10 мл воды. Водяную баню выдерживали при 80° С в течение 3 ч. Полученный гранулированный продукт промывали дистиллированной водой для удаления остаточных реагентов. Затем его переносили в 2 М водный раствор NaOH для нейтрализации до pH 7 и набухания до равновесного состояния в дистиллированной воде и, наконец, обезвоживали метанолом. Образцы после фильтрации сушили в печи при 70° С до постоянного веса. Продукт размалывали, размер частиц находился в диапазоне 40–80 меш.

Цериевому иницированию (нитрат церия-аммония – НЦА, сульфат церия-аммония – СЦА) посвящено несколько меньше работ. Авторы статьи [10] получали и изучали антибактериальные нанокompозиты на основе привитого хитозана. Хитозан реагировал с АК и затем смешивался с наночастицами серебра. Модифицированный хитозан образовывал гель с более низким термическим сопротивлением, чем чистый хитозан.

Методика: 0,9973 г хитозана растворяли в 50 мл 5% водного раствора уксусной кислоты, добавляли мономер – АК (5 мл) и инициатор – НЦА (1,0197 г в 10 мл воды). Смесь кипятили с обратным холодильником и перемешивали в гелиевой атмосфере при 60° С в течение 4 ч. Полученный гель промывали горячей водой и метанолом в течение 2 ч в экстракторе Сокслета



для удаления остатка мономера и водорастворимого гомополимера. Процедуру повторяли с горячей уксусной кислотой для экстракции растворимой фракции привитого сополимера, осадок отфильтровывали. Белые твердые продукты (растворимые и нерастворимые фракции привитого сополимера) сушили в вакууме при 40° С до постоянного веса.

В работе [11] привитой сополимеризацией совместно АК и 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) на хитозан с использованием НЦА как инициатора получали пленки для заживления ран и систем доставки лекарств. ХТЗ-прив-АК/ГЭМА стал лучшей матрицей для систем доставки лекарств, чем ХТЗ-прив-АК, поскольку сохраняет хорошее набухание, а ГЭМА улучшает цитосовместимость, гемосовместимость и тромbogenный характер.

Методика: готовили 2% исходный раствор хитозана в 1% водном растворе уксусной кислоты. 15 мл исходного раствора хитозана перемешивали с 50 мг НЦА в течение 10 мин, добавляли мономеры (АК и ГЭМА) и перемешивали до полной гомогенизации. Полученные растворы переносили в чашки Петри и оставляли при 55° С на 24 ч. Образовавшиеся пленки извлекали из чашек Петри добавлением 1% водного раствора NaOH и экстрагировали в аппарате Сокслета в течение 6 ч с обратным холодильником, используя дистиллированную воду в качестве растворителя для удаления гомополимера и непрореагировавших мономеров. Наконец мембраны высушивали на тефлоновой поверхности при комнатной температуре.

В работе [12] получали гидрогели прививкой ПАК и полигидроксиэтилметакрилата (ПГЭМА) на хитозан посредством УФ-фотополимеризации, чтобы улучшить гидрофильные и механические свойства. В гидрогели включали эпидермальный фактор роста (ЭФР) для стимуляции заживления ран. Гидрогель ХТЗ-прив-ПАК/ПГЭМА обладал высокой гидрофильностью и тромbogenными и антибактериальными свойствами для покрытия ран. Эксперимент по заживлению ран *in vivo* показал, что гидрогель с ЭФР обеспечил лучшую скорость заживления ран, чем другие повязки.

Приготовление гидрогеля хитозан-прив-ПАК/ПГЭМА: в раствор уксусной кислоты добавляли хитозан, 2-кетоглутаровую кислоту, МБА и перемешивали при 25 000 об/мин до полного растворения. Затем добавляли ГЭМА и снова перемешивали, после чего смесь шприцем немедленно вводили в пространство между двумя стеклянными пластинами. Толщину гелевой мембраны регулировали с использованием

силиконовой прокладки между стеклянными пластинами. Оснастку облучали УФ-светом при интенсивности 2200 Вт в течение 20 мин. После завершения полимеризации гидрогель несколько раз промывали водой для полного удаления непрореагировавших мономеров и сушили при комнатной температуре.

Цериевое иницирование удачно дополняется микроволновым [13]. АК прививали на хитозан с использованием иона церия в качестве инициатора в присутствии МБА как сшивающего агента при микроволновом облучении в микроволновой печи. Облучение повышало скорость реакции в восемь раз по сравнению с обычным методом. Привитой сополимер оказался эффективным суперабсорбентом, поглощая воду в 700 раз больше своего собственного сухого веса.

Методика: 0,3 г хитозана и 10 мл 5% раствора уксусной кислоты помещали в реактор, находящийся в доработанной микроволновой печи с керосиновым термометром. После полного растворения в течение 2 ч к раствору хитозана добавляли 0,01 М раствор СЦА. Реактор помещали в термостатируемую водяную баню (60° С) и перемешивали в атмосфере азота в течение 30 мин. К раствору АК (8 мл) в стакане на 50 мл, охлаждаемом на ледяной бане, при перемешивании по каплям добавляли 10 мл 5 М раствора NaOH для частичной нейтрализации. В реактор выливали эту частично нейтрализованную АК и заданный объем 0,01 М раствора МБА. Реактор вместе с водяной баней (60° С) переносили в модифицированную микроволновую печь и облучали микроволнами в течение 30 мин в атмосфере азота. Для сравнения использовали также традиционный метод нагревания, помещая реактор в термостатируемую водяную баню при 60° С на 4 ч. После завершения реакции продукт охлаждали до комнатной температуры и нейтрализовали 1 М раствора NaOH до pH 8, затем отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Промытый продукт обезвоживали абсолютным этанолом и сушили в вакууме при 60° С до постоянного веса. После измельчения и просеивания через сито на 100 меш получали порошкообразный суперабсорбент.

Оптимальные условия реакции были следующими: масса хитозана 0,3 г; объем 0,01 М раствора сшивающего агента – 5 мл; объем 0,01 М раствора инициатора – 2,5 мл; мощность микроволнового излучения – 260 Вт. Однако при микроволновом облучении реакция продолжалась всего ~30 мин, то есть излучение увеличивало скорость реакции в восемь раз по сравнению с традиционным методом. В этих условиях полу-



ченный продукт поглощал воды в 680 раз больше собственного сухого веса. Наиболее подходящая мощность микроволн должна составлять около 120 Вт, тогда степень и эффективность прививки составляли 90 и 87% соответственно.

Прививка акриламида на хитозан

В данном случае персульфатное и цериевое инициирование применялось почти одинаково часто. Рассмотрим сначала персульфатное.

В работе [14] проводили привитую сополимеризацию АА на хитозан в водной среде с использованием ПСК в качестве инициатора. Полученные полимеры использовали для удаления ионов Cu^{2+} из воды.

Методика: реакцию проводили в колбе на 250 мл, растворяя хитозан в 2% растворе уксусной кислоты с последующим добавлением раствора АА. Приливали раствор ПСК, колбу закрывали и помещали в термостатированную баню при заданной температуре на 2 ч. Продукт реакции осаждали в ацетоне, выпавший осадок отфильтровывали и сушили в вакууме до постоянного веса. Высушенные продукты экстрагировали смесью ацетон – вода (40 : 60 об.) в течение 24 ч для удаления гомополимера.

Работа [15] была нацелена на изготовление макропористых скаффолдов из привитого полиакриламидом хитозана для моделирования нервной ткани. Авторы применили новый подход и механизм для прививки ПАА на хитозан с использованием ПСК-опосредованной деградации обоих полимеров в условиях терморегулирования. Для привитой сополимеризации вместо мономера (АА) брали промышленный ПАА с высокой молекулярной массой. Метод обеспечивал повышенные эффективность прививки (92%) и процент прививки (263%), характеристическую вязкость ($[\eta] = 5,23$ дл/г) и средневязкостную молекулярную массу (1,63 МДа) по сравнению с использованием АА. ПСК первоначально разрушал полимерные цепи и инициировал образование радикалов, а впоследствии приводил к синтезу высокомолекулярного привитого ПАА на хитозане. Соплимер ХТЗ-прив-ПАА продемонстрировал хорошую нейросовместимость в отношении клеточной инфильтрации в связи с анизотропной пористой архитектурой, высокой прочностью и гидрофильностью, а также поверхностным зарядом благодаря акриловым цепочкам.

Методика: хитозан растворяли в 25 мл 1% уксусной кислоты в реакторе со входом для азота, помещенном в водяную баню при 50°C. ПАА растворяли в 5 мл деионизированной воды в отдельной колбе. По достижении 50°C к раствору хитозана добавляли раствор ПАА и заданное

количество ПСК, и полученная смесь реагировала в атмосфере азота. Процесс привитой сополимеризации проводили в течение 6 ч при 50°C, а затем прекращали добавлением гидрохинона, и продукт очищали. Массовое соотношение ХТЗ : ПАА составляло 1 : 1, а ПСК : ПАА – 1 : 1.

В следующей работе [16] получали гидрогели с использованием МБА, изучали их способность к набуханию. Для повышения набухания гидрогелевый сополимер ХТЗ-прив-ПАА гидролизовали горячим раствором NaOH, получая продукт с высоким водопоглощением.

Методика: готовили раствор хитозана в реакторе с механической мешалкой и входом для инертного газа (аргона). 0,50 г хитозана растворяли в 30,0 мл 1% раствора уксусной кислоты и реактор помещали в водяную баню, предварительно нагретую до 60°C. Затем к раствору добавляли 0,10 г ПСА (0,015 М раствор), и полученную смесь перемешивали в течение 10 мин при 60°C. После этого добавляли АА (2,0 г, 0,94 моль/л) и МБА (0,05 г, 0,01 М) и смесь непрерывно перемешивали в течение часа в атмосфере аргона. Через 60 мин продукт реакции охлаждали, полученный гидрогель нейтрализовали до pH 8 добавлением 1 М раствора NaOH. Затем к гелю добавляли 500 мл метанола. После полного обезвоживания в течение 24 ч продукт отфильтровывали, промывали метанолом и сушили при 50°C.

Затем полученный ХТЗ-прив-ПАА (0,50 г) омыляли 20 мл 1,0 М водного раствора NaOH в колбе на 100 мл при 100°C в течение 60 мин. Во время омыления амидные группы превращались в карбоксилатные. Гидролизованный продукт (г-ХТЗ-прив-ПАА) оставляли охлаждаться до температуры окружающей среды и нейтрализовали 10% раствором уксусной кислоты до pH 8. К гелеобразному продукту добавляли 200 мл метанола. После полного обезвоживания в течение 3 ч желтый продукт отфильтровывали, промывали свежим метанолом и сушили при 50°C.

Переходим к цериевому инициированию. В работе [17] синтезировали привитой сополимер ХТЗ-прив-ПАА с использованием НЦА в качестве инициатора и исследовали в качестве флокулянта тонких дисперсий каолина. Эффективность сополимера в качестве флокулянта оценивали, обрабатывая 5% дисперсии каолина различными дозировками полимера и определяя начальную скорость осаждения (НСО). НСО росла с увеличением доз сополимера до достижения максимальных значений; затем несколько снижалась. ХТЗ-прив-ПАА показал лучшие характеристики при флокуляции и осаждении (НСО 24,8 м/ч) по



сравнению с чистым хитозаном (НСО 7,2 м/ч) при оптимальных дозировках и был наравне с коммерческим ПАА (НСО 25,9 м/ч).

Методика: 3 г порошка хитозана добавляли к 150 мл 1% водного раствора уксусной кислоты в трехгорлой круглодонной колбе на 250 мл при перемешивании на магнитной мешалке (40 об/мин). Всю систему продували газообразным азотом от начала и до конца эксперимента и поддерживали постоянную температуру (40° С) с помощью масляной бани, колбу покрывали алюминиевой фольгой для защиты от света. После 30-минутного перемешивания к раствору добавляли 1 мл 0,058 мМ НЦА. Раствор оставляли перемешиваться в течение еще 30 мин, после чего добавляли 9 г АА (соотношение звеньев ХТЗ : АА составило 1 : 3). Реакцию проводили в течение 3 ч и образовавшийся гель диспергировали в воде (10 мас. %). Затем полученную водную полимерно-коллоидную дисперсию осаждали смешанным раствором ацетон – этанол (2 : 1 об.), фильтровали и промывали для удаления примесей. Очищенный твердый продукт переносили в тефлоновую чашку и помещали в вакуумную печь при 60° С на ночь.

В работе [18] цериевое иницирование сочетали с УФ-облучением. Синтезировали привитой сополимер ХТЗ-прив-ПАА в атмосфере азота. СЭМ показала образование сополимера и сильное химическое взаимодействие между хитозаном и ПАА. Полученный сополимер эффективно удалял ионы-загрязнители включая ионы тяжелых металлов. Он может применяться для очистки сточных вод в промышленности.

Методика: готовили 2% раствор хитозана в 2% уксусной кислоте, добавляли 0,1 М раствор НЦА в 10 мл азотной кислоты, а затем по капле приливали раствор АА (1 г в 50 мл воды) при непрерывном перемешивании и УФ-облучении. Температуру реакции поддерживали 70° С в течение 45 мин, продукт осаждали раствором NaOH при интенсивном перемешивании. Осадок несколько раз промывали дистиллированной водой и фильтровали. Полученный сополимер имел вид желтовато-белого твердого вещества, нерастворимого в воде и с меньшей способностью к набуханию, чем немодифицированный хитозан.

В статье [19] УФ-облучение применяли даже без химического инициатора. Авторы предложили метод получения функциональных гидрогелевых микросфер на основе ПАА с легко перестраиваемыми макропористыми структурами. Монодисперсные микросферы получали вызванным поверхностным натяжением с образованием капелек водных растворов хитозана и

АА в двумерных микроформах с последующей фотоиндуцированной полимеризацией. Размеры пор микросфер легко регулируются простым добавлением инертного длинноцепочечного порогена (полиэтиленгликоля – ПЭГ).

Методика: готовили водные форполимерные растворы, смешивая мономеры, ПЭГ, хитозан и деионизированную воду. Состав форполимерного раствора был следующим: 5–15% мономера (0,25–25 МБА/АА), до 10% ПЭГ 8 кДа и 0,5% хитозана. Гидрофобную смачивающую жидкость готовили путем смешивания *n*-гексадекана и фотоинициатора – 2-гидрокси-2-метилпропиофенона. Форполимерный раствор заливали в пресс-форму и заполняли микролунки путем протирки пресс-формы наконечником пипетки. Избыток раствора удаляли пипеткой и на заполненную форму помещали 100 мкл смачивающей жидкости. Во избежание быстрого испарения воды из форполимерного раствора эти процедуры проводили во влажной камере (влажность ~94%). Затем форму вынимали из камеры и оставляли на алюминиевом зеркале в течение по меньшей мере 2 мин для образования капель вследствие поверхностного натяжения между раствором гидрофильного форполимера и гидрофобной смачивающей жидкостью. Затем капли освещали УФ-светом (365 нм) в течение 1 ч с помощью ручной УФ-лампы мощностью 8 Вт. Капли со штыком полимером собирали в микроцентрифужной пробирке и промывали 5 раз 2-пропанолом, водой и 5 раз буферным раствором.

В работе [20] в качестве сшивающего агента использовали глутаральдегид (ГА). Получали микросферы ХТЗ-прив-ПАА для матриц доставки лекарственного средства (парацетамола) методом эмульсионной сшивки. Образовавшиеся микросферы имели размеры частиц в диапазоне 78–252 мкм.

Методика: реакцию проводили в бане с постоянной температурой (50° С) в атмосфере азота. 2 г хитозана растворяли в 100 мл 2% водного раствора уксусной кислоты при 50° С при постоянном перемешивании, раствор освобождали от кислорода медленным потоком азота в течение 15 мин. После этого добавляли раствор АА и перемешивали в течение 15 мин в медленном потоке азота. Затем к реакционной смеси медленно добавляли НЦА. Реакцию проводили в течение 6 ч при температуре 50° С, непрерывно подавая азот. После завершения реакционный раствор выливали в ацетон для осаждения полимера, который затем фильтровали с отсосом. Сополимер сушили в вакуумной печи при 50° С.



Отметим две работы с нетрадиционным иницированием радикальной сополимеризации. В статье [21] при синтезе ХТЗ-прив-ПАА обходились без радикального инициатора и катализатора, используя только микроволновое облучение. При мощности 80% МВт менее чем за 2 мин достигалась степень прививки 169% (обычно в аналогичных условиях за 1 ч достигается максимальная степень прививки 82%). Предложен вероятный механизм радикальной прививки под действием микроволн. Синтезированный в микроволновой печи ХТЗ-прив-ПАА по сравнению с полученным обычным способом обладает гораздо большей адсорбционной емкостью к ионам Ca^{2+} и Zn^{2+} в водном растворе.

Авторы [22] задействовали γ -лучи (^{60}Co). Получали гидрогель ХТЗ-прив-ПАА радиационно-индуцированной привитой сополимеризацией при концентрации АА 40% и дозе облучения 5 кГр. Он обладал высокой эффективностью удаления сырой нефти из водного раствора – 2,3 г/г при рН 3.

Методика: готовили раствор хитозана в 1% уксусной кислоте и его концентрацию поддерживали постоянной, а концентрацию АА варьировали от 20 до 50%. АА осторожно смешивали с раствором хитозана и деоксигенировали барботированием азота в течение по меньшей мере 7 мин, затем раствор облучали γ -лучами при дозах облучения 5, 10 и 15 кГр. Привитой сополимер сушили при 50° С и измельчали до размера частиц 300 мкм.

Одновременная прививка акриловой кислоты и акриламида на хитозан

В статье [23] сополимер ХТЗ-прив-АА/АК получали путем привитой полимеризации АА и АК на хитозан в уксусной кислоте с иницированием ПСК (гомогенные условия). Изучали адсорбционные свойства сополимера по отношению к ионам тяжелых металлов. Сополимер обеспечивал более высокий процент удаления и адсорбционную емкость, чем исходный хитозан, для Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} . Исследование морфологии с помощью СЭМ показало, что привитый хитозан резко изменил свою поверхность.

Методика: 5 г хитозана растворяли в 2% растворе уксусной кислоты, добавляли ПСК в атмосфере азота. После перемешивания в течение 30 мин при 45° С в смесь добавляли 14 г АА, а затем в течение 1,5 ч прикапывали 6 г АК. Полимеризация длилась 1 ч. рН конечной суспензии доводили до ~7 для осаждения продукта. Осадок отфильтровывали от раствора, промывали водой до нейтральной реакции и экстрагировали в аппарате Сокслета N,N' -диметилформамидом в течение

10 ч. Полученный твердый продукт сушили с получением сополимера ХТЗ-прив-АА-АК.

В работе [24] также использовались АК и АА совместно, но с иной целью – получить гидрогели с двойной сеткой (ДС) – ХТЗ-прив-ПАК в качестве первой сетки и ПАА в качестве второй. Такие гидрогели имели пониженное набухание и значительно улучшенную прочность при увеличении концентрации АА вследствие улучшения межмолекулярного взаимодействия и физического запутывания и уменьшения молекулярного движения. Новые гидрогели на основе хитозана, как считают авторы, перспективны в биомедицинской инженерии.

Методика: гидрогели ХТЗ-прив-ПАК/ПАА синтезировали двухстадийной последовательной радикальной полимеризацией. На первом этапе получали односеточный гидрогель ХТЗ-прив-ПАК. Готовили полимерный раствор растворением 1 г ХТЗ в 60 мл 1% раствора уксусной кислоты с перемешиванием на магнитной мешалке при 20° С в течение 12 ч. Затем добавляли 2 мл раствора ПСА (2 мг/мл) при перемешивании на водяной бане при 60° С. Реакцию проводили в течение 4 ч. На втором этапе приготовленный образец гидрогеля ХТЗ-прив-ПАК погружали в водный раствор АА, содержащий фотоинициатор (2-оксоглутаровая кислота) и сшивающий агент (МБА), по меньшей мере на 2 сут до достижения равновесного набухания. Концентрации растворов АА составляли 3,50–5,50 моль/л, а количество фотоинициатора и сшивающего агента составляло 0,01 мольн.% отн. АА. При облучении УФ-лампой (2 кВт, 365 нм) в течение примерно 2 мин формировалась вторая сетка. Все приготовленные гидрогели ДС дегидратировали этанолом в течение 96 ч, перед дегидратацией подвергая диализу в деионизированной воде для удаления побочных продуктов и примесей.

Также нацелена на получение полимерных адсорбентов для сорбции ионов тяжелых металлов работа [25]. Их синтезировали одновременной привитой сополимеризацией и поперечной сшивкой как одной АК, так и с сомономерами – глицидилметакрилатом, АА и акрилонитрилом на хитозане с использованием инициатора и сшивающего агента в водной среде. Изучали сорбцию ионов Cr^{6+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} на сшитых привитых сополимерах, которые показали лучшие результаты, чем немодифицированный хитозан, и сорбировали ионы Fe^{2+} лучше, чем ионы Cu^{2+} и Cr^{6+} .

Методика: привитую сополимеризацию со сшиванием проводили с использованием ПСК (инициатор) и МБА (сшивающий агент) в водной среде в круглодонной колбе на 100 мл при нагре-



вании при 70° С в течение 1 ч. Продукты перемешивали в растворителях, в которых растворимы гомополимеры, и затем образцы высушивали при низкой температуре. Экстракцию повторяли до постоянного веса сополимеров.

В работе [26] получали композитный гидрогель ХТЗ-прив-ПАК/ПАА с молотым базальтом. Синтез проводили с помощью микроволнового облучения, сшивающий агент – МБА, инициатор – ПСК, ускоритель реакции – *N,N,N',N'*-тетраметилендиамин (ТМДА). Добавление измельченных базальтовых пород в гидрогель повышало механическую прочность и максимальное водопоглощение композита (650 г/г по сравнению с 450 г/г для гидрогеля без базальта), а также повышало термостойкость композита по сравнению с чистым гидрогелем. Полученный композит опробовали в качестве кондиционера почвы (мелиоранта).

Методика: 6 г АК частично нейтрализовали 5 М раствором NaOH на ледяной бане и добавляли к раствору АА (6 г в 10 мл воды) при постоянном перемешивании. После этого к раствору мономеров добавляли раствор МБА (0,05 г в 5 мл воды). 1 г хитозана растворяли в 40 мл 2% раствора уксусной кислоты при перемешивании при 60° С в течение 15 мин. Готовили два эквимолярных водных раствора редокс-системы инициатора 0,1 г ПСК и 0,05 г ТМДА (каждый растворяли в 5 мл дистиллированной воды) и затем по каплям добавляли к раствору ХТЗ при интенсивном механическом перемешивании, выдерживали при 60° С в течение 15 мин для образования радикалов. Раствор охлаждали до 40° С и по каплям добавляли к нему раствор мономеров при постоянном перемешивании со скоростью 1050 об/мин в течение 15 мин. Общий объем реакционной смеси доводили до 100 мл дистиллированной водой и помещали в микроволновую печь при мощности 950 Вт на 60 с. Вязкость раствора постепенно увеличивалась, и примерно через 50 с достигалась точка гелеобразования. Эластичный гель разрезали на мелкие кусочки и тщательно промывали несколько раз метанолом, после чего на 24 ч погружали в абсолютный метанол для обезвоживания и растворения остаточного реагента. Наконец, продукт промывали этанолом и сушили при 60° С до хрупкого твердого вещества. Измельчали и снова сушили при 60° С в течение 24 ч.

Для получения композита к раствору хитозана добавляли 3 г измельченного базальта после добавления редокс-системы ТМДА/ПСК. Смесь обрабатывали в микроволновой печи при мощности 950 Вт в течение 70 с.

Таким образом, можно заключить, что прививка акриловых мономеров на хитозан является актуальной современной темой исследований. Цель – получение материалов с новыми или улучшенными свойствами. Применяются как традиционные методы иницирования (персульфатное, цериевое), так и нетрадиционные (микроволновое и УФ-облучение, гамма-лучи). Широко используются предварительное модифицирование субстрата и разнообразные добавки.

Благодарности

Работа выполнена в рамках договора между Саратовским государственным университетом имени Н. Г. Чернышевского и ООО «ГЕЛЬ ПЛЮС» в 2019 г.

Список литературы

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting-Towards the Generation of High Performance Hybrids // *Macromol. Rapid Commun.* 2010. Vol. 31. P. 1751–1772.
2. Rong Q., Feng F., Ma Z. Metal ions doped chitosan-poly(acrylic acid) nanospheres: synthesis and their application in simultaneously electrochemical detection of four markers of pancreatic cancer // *Biosensors & Bioelectronics.* 2016. Vol. 75. P. 148–154.
3. Lin Y., Hong Y., Song Q., Zhang Z., Gao J., Tao T. Highly efficient removal of copper ions from water using poly(acrylic acid)-grafted chitosan adsorbent // *Colloid Polym. Sci.* 2017. Vol. 295, № 4. P. 627–635.
4. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent // *Intern. J. of Biol. Macromol.* 2018. Vol. 115. P. 754–761.
5. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing // *Intern. J. of Biol. Macromol.* 2019. Vol. 132. P. 575–584.
6. He G., Ke W., Chen X., Kong Y., Zheng H., Yin Y., Cai W. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels // *React. Funct. Polym.* 2017. Vol. 111. P. 14–21.
7. Liu J., Wang Q., Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent // *Carbohydrate Polymers.* 2007. Vol. 70. P. 166–173.
8. Zheng Y., Zhang J., Wang A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgit composite // *Chem. Engin. J.* 2009. Vol. 155. P. 215–222.



9. Xie Y. T., Wang A. Q. Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites // Iran. Polym. J. 2010. Vol. 19, № 2. P. 131–141.
10. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. Preparation and characteristics of nanosilver composite based on chitosan-g-acrylic acid copolymer // J. Polym. Res. 2015. Vol. 22. P. 146–155.
11. Santos dos K. S. C. R., Coelho J. F. J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S. G., Ferreira E. I., Higa O. Z., Gil M. H. Synthesis and characterization of membranes obtained by graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto chitosan // Intern. J. of Pharm. 2006. Vol. 310. P. 37–45.
12. Yao H.-Y., Lin H.-R., Sue G.-P., Lin Y.-J. Chitosan-based hydrogels prepared by UV polymerization for wound dressing // Polymers and Polymer Composites. 2018. Vol. 27, № 3. P. 1–13.
13. Ge H., Pang W., Luo D. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency // Carbohydrate Polymers. 2006. Vol. 66. P. 372–378.
14. Al-Karawi A. J. M., Al-Qaisi Z. H. J., Abdullaha H. I., Al-Mokarama A. M. A., Al-Heetimi D. T. A. Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper(II) ions from water // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 83. P. 495–500.
15. Kumar P., Choonara Y. E., du Toit L. C., Modi G., Naidoo D., Pillay V. Novel High-Viscosity Polyacrylamidated Chitosan for Neural Tissue Engineering : Fabrication of Anisotropic Neurodurable Scaffold via Molecular Disposition of Persulfate-Mediated Polymer Slicing and Complexation // Intern. J. Mol. Sci. 2012. Vol. 13. P. 13966–13984.
16. Pourjavadi A., Mahdavinia G. R. Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels // Turk. J. Chem. 2006. Vol. 30. P. 595–608.
17. Molatlhegi O., Alagha L. Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin // Appl. Clay Sci. 2017. Vol. 150. P. 342–353.
18. Ali Z. A., Venkatesan J., Kim S. K., Sudha P. N. Beneficial effect of chitosan-g-polyacrylamide copolymer in removal of heavy metals from industrial dye effluents // Intern. J. of Environ. Sci. 2011. Vol. 1, № 5. P. 820–833.
19. Jung S., Abel J. H., Starger J. L., Yi H. Porosity-Tuned Chitosan-Polyacrylamide Hydrogel Microspheres for Improved Protein Conjugation // Biomacromolecules. 2016. Vol. 17, № 7. P. 2427–2436.
20. Bulut E. Controlled delivery of the popular nonsteroidal anti-inflammatory drug, paracetamol, from chitosan-g-polyacrylamide microspheres prepared by the emulsion crosslinking technique // Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology. 2016. Vol. 44, № 6. P. 1482–1490.
21. Singh V., Tiwari A., Tripathi D. N., Sanghi R. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide // Polymer. 2006. Vol. 47. P. 254–260.
22. Sokker H. H., El-Sawy N. M., Hassan M. A., El-Anadoul B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization // J. of Hazardous Materials. 2011. Vol. 190. P. 359–365.
23. Tang H., Guo J., Shan B., Lu J. Synthesis and Applications of a Novel Copolymer of Chitosan as Heavy Metal Removal Agent // Advanced Materials Research. 2011. Vols. 233–235. P. 741–746.
24. Zeng M., Feng Z., Huang Y., Liu J., Ren J., Xu Q., Fan L. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels // Polym. Bull. 2016. Vol. 74, № 1. P. 55–74.
25. Lalita, Singh A. P., Sharma R. K. Selective sorption of Fe(II) ions over Cu(II) and Cr(VI) ions by cross-linked graft copolymers of chitosan with acrylic acid and binary vinyl monomer mixtures // Intern. J. of Biol. Macromolecules. 2017. Vol. 105, part 1. P. 1202–1212.
26. Said M., Atassi Y., Tally M., Khatib H. Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications // J. of Polymers and Environment. 2018. Vol. 26, iss. 9. P. 3937–3948.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Синтез и физико-химические свойства привитых сополимеров хитозана и акриловых мономеров // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 38–48. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>

Synthesis and Physicochemical Properties of Grafted Copolymers of Chitosan and Acrylic Monomers

T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov

Telman A. Bayburdov, <https://orcid.org/0000-0003-1734-5323>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, bta@acrypol.ru

Sergei L. Shmakov, <https://orcid.org/0000-0001-8019-0083>, ACRY-POL Ltd., 1 Sovetsko-Chekhslovatskoy Druzhby Sq., Saratov 410059; Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, shmakovsl@info.sgu.ru

The search and analysis of English-language 2004–2019 scientific literature devoted to the graft polymerization of acrylic monomers (acrylic acid and acrylamide being examples) onto chitosan to obtain novel materials with valuable properties was made. It was revealed that radical copolymerization, with potassium or



ammonium persulfate, cerium-ammonium nitrate being initiators was used for grafting. Microwave, UV radiation and gamma rays were also used. To obtain gel, a cross-linking agent (N,N'-methylenebisacrylamide) was introduced. Glutaraldehyde was also used for cross-linking. Along with acrylic acid and acrylamide, other monomers (such as hydroxyethyl methacrylate) were also used. In some cases, chitosan was quaternized (using 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride) or modified (using maleic anhydride, 2-pyridyl-acetylchitosan chloride), some additives were introduced for functionalization (sodium humate, muscovite, attapulgite, silver nanoparticles, and epidermal growth factor). Hydrogels with a double network, nanocomposites based on grafted chitosan, hydrogel microspheres with tunable macroporous structures were of interest in the study. The prospects of using grafted copolymerization products as (super)absorbents (including heavy metal ions), water absorbers, flocculants, antibacterial agents (including nanocomposites), and materials for biomedical engineering (macroporous scaffolds to model nerve tissue) were assessed.

Keywords: grafted polymer, graft polymerization, chitosan, acrylic monomers, acrylamide, acrylic acid.

Acknowledgements: The work was carried out in the framework of Contract between Saratov State University and Gel Plus Ltd. in 2019.

References

1. Tizzotti M., Charlot A., Fleury E., Stenzel M., Bernard J. Modification of Polysaccharides Through Controlled/Living Radical Polymerization Grafting-Towards the Generation of High Performance Hybrids. *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, vol. 31, pp. 1751–1772.
2. Rong Q., Feng F., Ma Z. Metal ions doped chitosan-poly(acrylic acid) nanospheres: synthesis and their application in simultaneously electrochemical detection of four markers of pancreatic cancer. *Biosensors & Bioelectronics*, 2016, vol. 75, pp. 148–154.
3. Lin Y., Hong Y., Song Q., Zhang Z., Gao J., Tao T. Highly efficient removal of copper ions from water using poly(acrylic acid)-grafted chitosan adsorbent. *Colloid Polym Sci.*, 2017, vol. 295, no. 4, pp. 627–635.
4. Fang S., Wang G., Li P., Xing R., Liu S., Qin Y., Yu H., Chen X., Li K. Synthesis of chitosan derivative graft acrylic acid superabsorbent polymers and its application as water retaining agent. *Intern. J. of Biol. Macromol.*, 2018, vol. 115, pp. 754–761.
5. Fang S., Wang G., Xing R., Chen X., Liu S., Qin Y., Li K., Wang X., Li R., Li P. Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing. *Intern. J. of Biol. Macromol.*, 2019, vol. 132, pp. 575–584.
6. He G., Ke W., Chen X., Kong Y., Zheng H., Yin Y., Cai W. Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *React. Funct. Polym.*, 2017, vol. 111, pp. 14–21.
7. Liu J., Wang Q., Wang A. Synthesis and characterization of chitosan-g-poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 2007, vol. 70, pp. 166–173.
8. Zheng Y., Zhang J., Wang A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite composite. *Chem. Engin. J.*, 2009, vol. 155, pp. 215–222.
9. Xie Y. T., Wang A. Q. Preparation and Swelling Behaviour of Chitosan-g-poly(acrylic acid)/Muscovite Superabsorbent Composites. *Iran. Polym. J.*, 2010, vol. 19, no. 2, pp. 131–141.
10. Metzler M., Chylińska M., Kaczmarek H. Preparation and characteristics of nanosilver composite based on chitosan-g-acrylic acid copolymer. *J. Polym. Res.*, 2015, vol. 22, pp. 146–155.
11. Santos dos K. S. C. R., Coelho J. F. J., Ferreira P., Pinto I., Lorenzetti S. G., Ferreira E. I., Higa O. Z., Gil M. H. Synthesis and characterization of membranes obtained by graft copolymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate and acrylic acid onto chitosan. *Intern. J. of Pharm.*, 2006, vol. 310, pp. 37–45.
12. Yao H.-Y., Lin H.-R., Sue G.-P., Lin Y.-J. Chitosan-based hydrogels prepared by UV polymerization for wound dressing. *Polymers and Polymer Composites*, 2018, vol. 27, no. 3, pp. 1–13.
13. Ge H., Pang W., Luo D. Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, 2006, vol. 66, pp. 372–378.
14. Al-Karawi A. J. M., Al-Qaisi Z. H. J., Abdulla H. I., Al-Mokarama A. M. A., Al-Heetimi D.T.A. Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper(II) ions from water. *Carbohydrate Polymers*, 2011, vol. 83, pp. 495–500.
15. Kumar P., Choonara Y. E., du Toit L. C., Modi G., Naidoo D., Pillay V. Novel High-Viscosity Polyacrylamidated Chitosan for Neural Tissue Engineering: Fabrication of Anisotropic Neurodurable Scaffold via Molecular Disposition of Persulfate-Mediated Polymer Slicing and Complexation. *Intern. J. Mol. Sci.*, 2012, vol. 13, pp. 13966–13984.
16. Pourjavadi A., Mahdavinia G. R. Superabsorbency, pH-sensitivity and swelling kinetics of partially hydrolyzed chitosan-g-poly(acrylamide) hydrogels. *Turk. J. Chem.*, 2006, vol. 30, pp. 595–608.
17. Molatlhegi O., Alagha L. Adsorption characteristics of chitosan grafted copolymer on kaolin. *Appl. Clay Sci.*, 2017, vol. 150, pp. 342–353.
18. Ali Z. A., Venkatesan J., Kim S. K., Sudha P. N. Beneficial effect of chitosan-g-polyacrylamide copolymer in removal of heavy metals from industrial dye effluents. *Intern. J. of Environ. Sci.*, 2011, vol. 1, no. 5, pp. 820–833.
19. Jung S., Abel J. H., Starger J. L., Yi H. Porosity-Tuned Chitosan-Polyacrylamide Hydrogel Microspheres for



- Improved Protein Conjugation. *Biomacromolecules*, 2016, vol. 17, no. 7, pp. 2427–2436.
20. Bulut E. Controlled delivery of the popular nonsteroidal anti-inflammatory drug, paracetamol, from chitosan-g-polyacrylamide microspheres prepared by the emulsion crosslinking technique. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 2016, vol. 44, no. 6, pp. 1482–1490.
21. Singh V., Tiwari A., Tripathi D.N., Sanghi R. Microwave enhanced synthesis of chitosan-graft-polyacrylamide. *Polymer*, 2006, vol. 47, pp. 254–260.
22. Sokker H. H., El-Sawy N. M., Hassan M. A., El-Anadoul B. E. Adsorption of crude oil from aqueous solution by hydrogel of chitosan based polyacrylamide prepared by radiation induced graft polymerization. *J. of Hazardous Materials*, 2011, vol. 190, pp. 359–365.
23. Tang H., Guo J., Shan B., Lu J. Synthesis and Applications of a Novel Copolymer of Chitosan as Heavy Metal Removal Agent. *Advanced Materials Research*, 2011, vols. 233–235, pp. 741–746.
24. Zeng M., Feng Z., Huang Y., Liu J., Ren J., Xu Q., Fan L. Chemical structure and remarkably enhanced mechanical properties of chitosan-graft-poly(acrylic acid)/polyacrylamide double-network hydrogels. *Polym. Bull.*, 2016, vol. 74, no. 1, pp. 55–74.
25. Lalita, Singh A. P., Sharma R. K. Selective sorption of Fe(II) ions over Cu(II) and Cr(VI) ions by cross-linked graft copolymers of chitosan with acrylic acid and binary vinyl monomer mixtures. *Intern. J. of Biol. Macromolecules*, 2017, vol. 105, part 1, pp. 1202–1212.
26. Said M., Atassi Y., Tally M., Khatib H. Environmentally Friendly Chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide)/Ground Basalt Superabsorbent Composite for Agricultural Applications. *J. of Polymers and Environment*, 2018, vol. 26, iss. 9, pp. 3937–3948.

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Synthesis and Physicochemical Properties of Grafted Copolymers of Chitosan and Acrylic Monomers. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser: Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 38–48 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-38-48>



УДК 546.811.57:546.86.22

Квазибинарный разрез $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$

Ш. Г. Мамедов

Мамедов Шарафат Гаджага, доктор PhD по химии, доцент, Институт катализа и неорганической химии имени академика М. Ф. Нагиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, azxim@mail.ru

Тиостаннаты и халькостаннаты серебра широко используются как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами. Цель настоящего исследования – изучение фазовой диаграммы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. Сплавы исследовали методами физико-химического анализа. Построена диаграмма состояния системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$. Установлено, что система $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ является квазибинарным сечением квазитройной системы $Ag_2S-SnS_2-Sb_2S_3$ и относится к эвтектическому типу. Растворимость на основе Sb_2S_3 при комнатной температуре 10 мол.% Ag_2SnS_3 , а на основе тиостанната серебра Ag_2SnS_3 – 3 мол.% Sb_2S_3 . Твердые растворы на основе Sb_2S_3 кристаллизуются в ромбической сингонии, и с увеличением концентрации тиостанната серебра параметры кристаллической решетки увеличиваются.

Ключевые слова: $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$, фазовая диаграмма, система, эвтектика, твердый раствор, рентгенографический анализ.

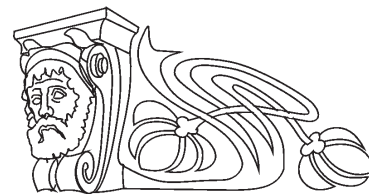
DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>

Введение

Исследование новых функциональных материалов является важнейшим фактором развития современной науки и техники. Тиостаннаты серебра относятся к числу таких материалов. Халькостаннаты серебра широко используются как перспективные функциональные материалы, обладающие полупроводниковыми, термоэлектрическими и фотоэлектрическими свойствами [1–8].

Полупроводники группы V_2VI_3 привлекают пристальное внимание исследователей своими уникальными свойствами и перспективой прикладного применения [9–14]. В частности, пленки Sb_2S_3 и Sb_2Se_3 вызывают интерес с точки зрения их применения в микроволновых, коммутационных и оптикоэлектронных устройствах. Показано, что Sb_2S_3 может быть перспективным при использовании в фотогальванических ячейках для видимой и ближней инфракрасной области спектра, так как имеет высокий коэффициент поглощения ($\alpha > 10^3 \text{ см}^{-1}$) и оптимальную ширину запрещенной зоны 1.78–2.5 эВ. Эти материалы могут также найти применение в термоэлектрических устройствах охлаждения.

Соединение Sb_2S_3 плавится конгруэнтно при 820 К и кристаллизуется в ромбической сингонии



с параметрами элементарной ячейки: $a = 11,20$, $b = 11,28$, $c = 3,83 \text{ \AA}$ [15–20].

Боковые системы, составляющие квазитройную $Ag_2S-SnS_2-Sb_2S_3$, подробно изучены. Авторы [21–25] установили существование трех соединений серебра составов Ag_8SnS_6 , Ag_2SnS_3 и $Ag_2Sn_2S_5$.

Соединение Ag_2SnS_3 характеризуется конгруэнтным плавлением при 936 К и кристаллизуется в моноклинной сингонии: Пр.г, $Pna2_1$, $a = 6.27 \text{ \AA}$, $b = 5.793 \text{ \AA}$, $c = 13.719 \text{ \AA}$, $\beta = 93.27^\circ$ [21]. $Ag_2Sn_2S_5$ образуется по перитектической реакции при 955 К [21]. Авторы [25] тоже изучали данную систему. Они определили, что в системе образуются соединения составов $Ag_4Sn_3S_8$, Ag_8SnS_6 и Ag_2SnS_3 .

Одним из путей поиска и разработки методом направленного синтеза новых многокомпонентных фаз и материалов является изучение фазового равновесия. Цель настоящего исследования – изучение фазовой диаграммы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и определение границ твердых растворов на основе обоих компонентов. В данной работе представлены результаты исследования взаимодействия в системе $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ и построена $T-x$ диаграмма состояния.

Экспериментальная часть

Сплавы для исследования системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ синтезировали из лигатур. Лигатуры Ag_2SnS_3 и Sb_2S_3 синтезированы из элементарных компонентов чистотой не менее 99,999% в откачанных кварцевых ампулах в однозонной печи при температуре 1000 и 825 К. Поликристаллические образцы сплавов системы $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ получали расплавлением исходных сульфидов в откачанных кварцевых ампулах при температуре 825–1000 К. После окончания синтеза образцы отжигали в течение 270 ч при температуре 500 К.

Исследование сплавов проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализа, а также измерением микротвердости и определением плотности. РФА проводили на рентгеновском приборе модели D2 PHASER с $CuK\alpha$ -излучением, Ni-фильтром, ДТА выполняли на низкочастотном термографе НТР-70 в температурном интервале 25–900° С. Скорость нагрева



10°/мин. Термопара хромель-алюмелевая, в качестве стандарта использовали оксид алюминия. МСА проводили на микроскопе МИМ-7, а микротвердость измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузках, выбранных в результате измерения микротвердости каждой фазы. Плотность сплавов измерялась стандартным пикнометрическим методом. В качестве пикнометрической жидкости применялся толуол.

Результаты и их обсуждение

Для исследования системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ синтезировали 12 сплавов. ДТА проводили на отожженных образцах сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$. Результаты термического анализа свидетельствуют о наличии остановок на кривых нагревания при 820–935 К. Термические эффекты на кривых нагревания эндотермические, обратимые (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Состав, результаты ДТА, плотности и микроструктура сплавов разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$
Composition, DTA results, density and microstructure of alloys in the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ section

Состав, мол.% / Composition, mol.%		Термические эффекты, К / Thermal effects, K		Плотность, г/см ³ / Density, g/cm ³	Фазовый состав / Phase Composition
Ag_2SnS_3	Sb_2S_3	Солидус / Solidus	Ликвидус / Liquidus		
100	0,0	–	935	4,580	τ (Ag_2SnS_3)
98	2,0	900	930	4,578	τ
95	5,0	870	920	4,575	$\tau+\epsilon$
90	10	750	885	4,570	$\tau+\epsilon$
80	20	750	845	4,565	$\tau+\epsilon$
70	30	750	800	4,560	$\tau+\epsilon$
60	40	750	(евт)	4,554	$\tau+\epsilon$
50	50	750	770	4,553	$\tau+\epsilon$
40	60	750	785	4,552	$\tau+\epsilon$
30	70	750	800	4,681	$\tau+\epsilon$
20	80	750	810	4,670	$\tau+\epsilon$
10	90	775	790	4,660	ϵ
5,0	95	790	800	4,650	ϵ
0,0	100	–	820	4,640	ϵ (Sb_2S_3)

Результаты рентгенофазового анализа хорошо согласуются с данными микроструктурного анализа и подтверждают образование в системе $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ области твердых растворов на основе исходных компонентов. Гомогенность твердых растворов определяли рентгеновским методом. Проведенные исследования показали, что на дифрактограммах твердых растворов на основе Ag_2SnS_3 присутствуют рефлексы, характерные для моноклинной структуры. В твердых растворах на основе Sb_2S_3 присутствуют рефлексы, характерные для ромбической структуры (рис. 1.)

Для определения границ твердых растворов были синтезированы сплавы 99, 98, 97, 96, 94, 92, 90, 89, 88 мол.% исходных компонентов. Эти сплавы отжигались в течение 300 ч при 600 и 450 К и затем закалялись. После тщательного изучения микроструктуры этих сплавов определялись границы растворимости.

Изучение микроструктуры показало, что сплавы, содержащие 0–10 и 97–100 мол.% Ag_2SnS_3 , однофазные, 10–97 мол.% Ag_2SnS_3 – двухфаз-

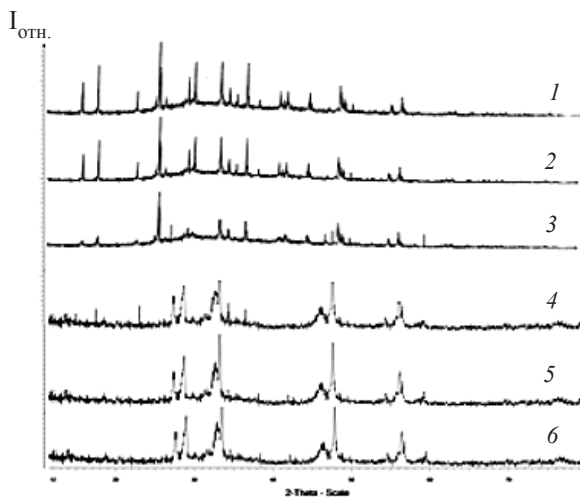


Рис. 1. Дифрактограмма сплавов системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 10 мол.% Ag_2SnS_3 ; 3 – 11 мол.% Ag_2SnS_3 ; 4 – 96 мол.% Ag_2SnS_3 ; 5 – 97 мол.% Ag_2SnS_3 ; 6 – Ag_2SnS_3
Fig. 1. Diffraction pattern of alloys of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system: 1 – Sb_2S_3 ; 2 – 10 mol.% of Ag_2SnS_3 ; 3 – 11 mol.% of Ag_2SnS_3 ; 4 – 96 mol.% of Ag_2SnS_3 ; 5 – 97 mol.% of Ag_2SnS_3 ; 6 – Ag_2SnS_3



ные. С увеличением температуры образование твердых растворов на основе Sb_2S_3 достигает 12 мол.% Ag_2SnS_3 при эвтектической температуре. Установлено, что сплавы составов 0–10 мол и 97–100 мол.% Ag_2SnS_3 являются твердыми рас-

творами. Твердые растворы на основе сульфида сурьмы (Sb_2S_3) кристаллизуются в ромбической сингонии. С увеличением содержания Ag_2SnS_3 параметр ромбической решетки увеличивается для чистого Sb_2S_3 (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Параметры кристаллической решетки твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$
The crystal lattice parameters of solid solutions $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$

Состав, мол.% Ag_2SnS_3 / Composition, mol.% Ag_2SnS_3	Параметры решетки, Å / Lattice parameter, Å			V, Å ³
	a	b	c	
0,0	11,20	11,28	3,83	483,87
2,0	11,25	11,31	3,90	496,22
4,0	11,29	11,33	3,92	501,48
6,0	11,34	11,36	3,93	506,27
8,0	11,41	11,40	3,95	513,79
10	11,46	11,43	3,97	519,57

На основании полученных результатов физико-химического анализа построена T - x диаграм-

ма разреза $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ квазитройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ (рис. 2).

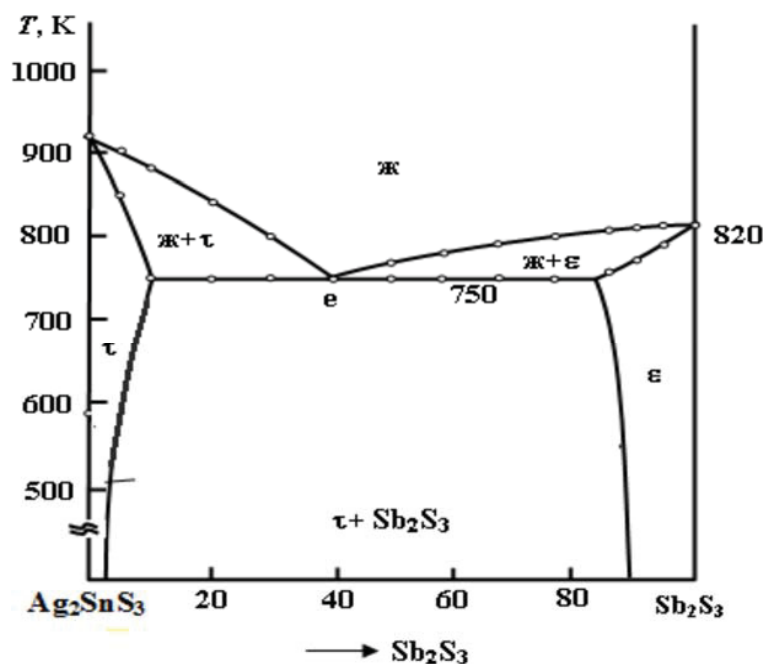


Рис. 2. T - x диаграмма системы $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$
Fig. 2. T - x diagram of the $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ system

Как видно из рис. 2, система $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ является квазибинарным сечением тройной системы $\text{Ag}_2\text{S-SnS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$ и относится к эвтектическому типу. Координаты эвтектической точки: 60 мол.% Ag_2SnS_3 при 750 К. Состав эвтектической смеси

определен построением треугольника Таммана.

Ликвидус системы состоит из двух ветвей первичной кристаллизации ϵ и τ . Ветви первичной кристаллизации ϵ и τ пересекаются в эвтектической точке.



Монокристаллы твердых растворов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ были получены методом Бриджмена – Стокбаргера (табл. 3).

Для выращивания монокристаллов $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$ предварительно синтезировали поликристаллические сплавы 3–5 г, затем измельчали и переносили в ампулу. Скорость

перемещения фронта кристаллизации составила 3–5 мм/ч, в зоне кристаллизации градиент температуры 0,1–0,4 мм/ч. Таким образом, были получены однородные монокристаллические образцы длиной 20–30 мм и диаметром 15–20 мм $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_x$, пригодные для дальнейших исследований.

Таблица 3 / Table 3

Оптимальный режим выращивания монокристаллов твердых растворов на основе Sb_2S_3
The optimal mode of growing single crystals of solid solutions based on Sb_2S_3

Состав / Composition	T_1-T_2 , К	Скорость перемещения в печи, мм/ч / Furnace transfer rate, mm / h	Размер монокристаллов, мм / Monocrystal size fishing, mm	Масса монокристаллов, г / Single crystal mass fishing, g
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,997}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,003}$	700–800	3,0	7×16	6,2
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,995}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,005}$	700–800	3,0	7×16	6,4
$(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{0,993}-(\text{Ag}_2\text{SnS}_3)_{0,007}$	700–800	3,0	7×18	6,5

Заключение

1. Методами физико-химического анализа (РФА, ДТА, МСА) впервые изучена и построена T - x фазовая диаграмма системы Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 . Установлено, что система является квазибинарным сечением квазитройной системы Ag_2S - SnS_2 - Sb_2S_3 и относится к эвтектическому типу.

2. В системе Ag_2SnS_3 - Sb_2S_3 обнаружили образование твердых растворов на основе исходных компонентов. Растворимость на основе тиостаната серебра при комнатной температуре 3 мол.% Sb_2S_3 , а на основе Sb_2S_3 10 мол.% Ag_2SnS_3 .

Список литературы

1. Avellaneda D., Nair M. T., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application // J. Thermochem. Soc. 2010. Vol. 158, № 6. P. 346–352.
2. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S // J. Phys. Chem. Solids. 2003. Vol. 64. P. 1859–1862. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00172-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00172-0)
3. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., León M., Serena R., Nateprov A., Arushanovet E. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellipsometry // Thin Solid Films. 2013. Vol. 535, № 2. P. 384–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.11.104>
4. Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Shigeru N. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications // Thin Solid Films. 2013. Vol. 536, № 1. P. 111–114. DOI: [10.1016/j.tsf.2013.03.119](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.03.119)
5. Delgado G. E., Mora A. Y., Marcano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data // Mater. Res. Bull. 2003. Vol. 38. P. 1949–1955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>

6. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kuman'ska Yu. O. The Ag_2Se - HgSe - SnSe_2 system and the crystal structure of the $\text{Ag}_2\text{HgSnSe}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2002. Vol. 339. P. 140–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
7. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo V. I. Phase diagram of the Ag_2S - HgS - SnS_2 system and single crystal preparation, crystal structure and properties of $\text{Ag}_2\text{HgSnS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2005. Vol. 399. P. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008>
8. Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kogut Yu. M., Piskacha L. V., Olekseyuk I. D. The Ag_2S - HgS - GeS_2 system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$ // J. Alloys and Compounds. 2000. Vol. 500. P. 26–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198>
9. Messina S., Nair M. T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. Thin Solid Films. 2009. Vol. 517. P. 2503–2507.
10. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // Physica B. 2010. Vol. 405. P. 3101–3105. DOI: [10.1016/j.physb.2010.04.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.020)
11. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films // Comptes Rendus Chimie. 2011. Vol. 14. P. 471–475. DOI: [10.1016/j.crci.2010.10.007](https://doi.org/10.1016/j.crci.2010.10.007)
12. Arun P., Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 79. P. 4029.
13. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser application // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. P. 045–403.



14. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40. P. 2440–2444.
15. Самсонов Г. В., Дроздова С. В. Сульфиды. М.: Металлургия, 1972. 304 с.
16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 // *Z. Kristallogr.* 1972. Vol. 135, № 2. P. 308–315.
17. Popolitov V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 // *Kristallografiya.* 1968. Vol. 14, № 2. P. 545–548.
18. Aliev O. M., Asadov M. M., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G., Ragimova V. M. Polythermal Section $FeSb_2S_4-FeSm_2S_4$ of the $FeS-Sb_2S_3-Sm_2S_3$ System // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2018. Vol. 63, iss. 6. P. 833–836.
19. Aliyev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Maksudova T. F., Mamedov Sh. H. Phase Relations along the $Cu_2S(Sb_2S_3, PbSb_2S_4, Pb_3Sb_4S_{11})-PbCuSbS_3$ Joins in the Pseudoternary System $Cu_2S-PbS-Sb_2S_3$ and Physical Properties of $(Sb_2S_3)_{1-x}(PbCuSbS_3)_x$ Solid Solutions // *Inorganic Materials.* 2018. Vol. 54, iss. 12. P. 1199–1204.
20. Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G. $Pb-Sb-S$ ternary system // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* 2013. Vol. 58, iss. 6. P. 728–733.
21. Кохан О. П. Взаємодія у системах $Ag_2X-B^{IV}X_2$ ($B^{IV} - Si, Ge, Sn; X - S, Se$) і властивості сполук: автореф. дис. ... канд. хім. наук. Ужгород, 1996. 21 с.
22. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the Ag_2S-SnS_2 pseudobinary join // *Neues Jahrb. Mineral, Abh.* 1989. Vol. 160. P. 33–36.
23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite) // *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* 1978. P. 269–272.
24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($M=Si, Ge, Sn$ et $X=S, Se, Te$) // *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968. № 6. P. 2263–2275.
25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the $Ag-Sn-S$ system // *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan,* 1985. Vol. 19.

Образец для цитирования:

Мамедов Ш. Г. Квазибинарный разрез $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 1. С. 49–54. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>

Quasi-binary Section $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$

Sh. H. Mammadov

Sharafat H. Mammadov, <https://orcid.org/0000-0002-1624-7345>, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. F. Nagiyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, 113 G. Javid Ave., Az1143 Baku, Republic of Azerbaijan, azxim@mail.ru

Silver thiostannates and chalcostannates are widely used as promising functional materials which have semiconductor, thermoelectric, and photoelectric properties. The goal of this research is to study the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ phase diagram and determine the boundaries of solid solutions based on both components. Alloys were investigated using methods of physicochemical analysis. Based on the results of the study, a condition diagram of the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ system was constructed. It was established that the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ system is a quasibinary section of the $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$ quasiternary system and is the one of the eutectic type. The solubility based on Sb_2S_3 at room temperature is 10 mol% Ag_2SnS_3 , and based on silver thiostannate Ag_2SnS_3 it is 3 mol% Sb_2S_3 . Solid solutions based on Sb_2S_3 crystallize in a rhombic system and, with an increase in silver thiostannate concentration, the lattice parameters increase.

Keywords: $Ag_2SnS_3-Sb_2S_3$, phase diagram, system, eutectic, solid solution, X-ray analysis.

References

1. Avellaneda D., Nair M. T., Nair P. K. Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *J. Thermochem. Soc.*, 2010, vol. 158, no. 6, pp. 346–352.
2. Fiechter S., Martinez M., Schmidt G., Henrion W., Tommet Y. Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system $Cu-Sn-S$. *J. Phys. Chem. Solids*, 2003, vol. 64, pp. 1859–1862. DOI: 10.1016/S0022-3697(03)00172-0
3. Gurieva G., Levchenko S., Schorr S., León M., Serna R., Nateprov A., Arushanovet E. Characterization of Cu_2SnSe_3 by spectroscopic ellip sometry. *Thin Solid films*, 2013, vol. 535, no. 2, pp. 384–386. DOI: 10.1016/j.tsf.2012.11.104
4. Kim K. M., Tampo H., Shibata H., Shigeru N. Growth and characterization of coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films.*, 2013, vol. 536, no. 1, pp. 111–114. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.03.119
5. Delgado G. E., Mora A. Y., Marciano G., Rincon C. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data. *Mater. Res. Bull.*, 2003, vol. 38, pp. 1949–1955. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.09.017>
6. Parasyuk O. V., Gulay L. D., Piskach L. V., Kuman'ska Yu. O. The $Ag_2Se-HgSe-SnSe_2$ system and the crystal structure of the $Ag_2HgSnSe_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2002, vol. 339, pp. 140–143. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01985-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01985-5)
7. Parasyuk O. V., Chykhrij S. I., Bozhko V. V., Piskach L. V., Bogdanyuk M. S., Olekseyuk I. D., Bulatetska L. V., Pekhnyo V. I. Phase diagram of the $Ag_2S-HgS-SnS_2$ system and single crystal preparation, crystal structure and properties of Ag_2HgSnS_4 . *J. Alloys and Compounds*, 2005, vol. 399, pp. 32–37. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.03.008>
8. Parasyuk O. V., Fedorchuk A. O., Kogut Yu. M., Piskacha L. V., Olekseyuk I. D. The $Ag_2S-HgS-GeS_2$



- system: Phase diagram, glass-formation region and crystal structure $\text{Ag}_2\text{ZnGeS}_4$. *J. Alloys and Compounds*, 2000, vol. 500, pp. 26–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.198>
9. Messina S., Nair M.T. S., Nair P. K. Solar cells with Sb_2S_3 absorber films. *Thin Solid Films*, 2009, vol. 517, pp. 2503–2507.
 10. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Structural, morphology and optical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Physica B*, 2010, vol. 405, pp. 3101–3105. DOI: 10.1016/j.physb.2010.04.020
 11. Maghraoui-Meherzi H., Ben Nasr T., Kamoun N., Dachraoui M. Physical properties of chemically deposited Sb_2S_3 thin films. *Comptes Rendus Chimie*, 2011, vol. 14, pp. 471–475. DOI: 10.1016/j.crci.2010.10.007
 12. Arun P., Vedeshwara A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb_2S_3 films and their potential for photothermal optical recording. *J. Appl. Phys.*, 1996, vol. 79, pp. 4029.
 13. Perales F., Agullo-Rueda F., Lamela J., Heras C. de las. Optical and structural properties of $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{MgF}_2$ multilayers for laser applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, vol. 41, pp. 045–403.
 14. Perales F., Lifante G., Agullo-Rueda F., Heras C. de las. Optical and structural properties in the amorphous to polycrystalline transition in Sb_2S_3 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, vol. 40, pp. 2440–2444.
 15. Samsonov G. V., Drozdova S. V. *Sulfidy* [Sulfides]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1972. 304 p. (in Russian).
 16. Bayliss P., Nowaski W. Refinement of the structure of stibnite Sb_2S_3 . *Z. Kristallogr.*, 1972, vol. 135, no. 2, pp. 308–315.
 17. Popolitov V. I. Hydrothermal crystallization of Sb_2S_3 . *Kristallografiya*, 1968, vol. 14, no. 2, pp. 545–548.
 18. Aliev O. M., Asadov M. M., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G., Ragimova V. M. Polythermal Section $\text{FeSb}_2\text{S}_4\text{–FeSm}_2\text{S}_4$ of the $\text{FeS–Sb}_2\text{S}_3\text{–Sm}_2\text{S}_3$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, vol. 63, iss. 6. pp. 833–836 (in Russian).
 19. Aliyev O. M., Ajdarova D. S., Agayeva R. M., Maksudova T. F., Mamedov Sh. H. Phase Relations along the $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{–PbCuSbS}_3$ Joins in the Pseudoternary System $\text{Cu}_2\text{S–PbS–Sb}_2\text{S}_3$ and Physical Properties of $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$ Solid Solutions. *Inorganic Materials*, 2018, vol. 54, iss. 12, pp. 1199–1204.
 20. Bakhtiyarly I. B., Azhdarova D. S., Mamedov Sh. G. Pb–Sb–S ternary system. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, iss. 6, pp. 728–733 (in Russian).
 21. Kokhan O. P. *The Interactions in $\text{Ag}_2\text{X–B}^{\text{IV}}\text{X}_2$ ($\text{B}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn; X = S, Se}$) Systems and the Properties of Compounds*. Tesis Diss. Dr. Sci. (Chem.). Uzhgorod, 1996. 21 p. (in Ukrainian).
 22. Wang N., Fan A. K. An experimental study of the $\text{Ag}_2\text{S–SnS}_2$ pseudobinary join. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.*, 1989, vol. 160, pp. 33–36.
 23. Wang N. New data for Ag_8SnS_6 (canfeildite) and Ag_8GeS_6 (argyrodite). *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.*, 1978, pp. 269–272.
 24. Gorochov O. Les composés Ag_8MX_6 ($\text{M} = \text{Si, Ge, Sn}$ et $\text{X} = \text{S, Se, Te}$). *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1968, no. 6, pp. 2263–2275.
 25. Kitazawa H., Kitakaze A., Sugaki A. Phase relation on the Ag–Sn–S system. *Collected Abstract Mineral. Soc. Japan*, 1985, vol. 19.

Cite this article as:

Mammadov Sh. H. Quasi-binary Section $\text{Ag}_2\text{SnS}_3\text{–Sb}_2\text{S}_3$. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 49–54 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-49-54>



БИОЛОГИЯ

УДК 581.55

Новые ассоциации степной растительности национального парка «Хвалынский»

Т. М. Лысенко, Е. А. Архипова, Г. Ф. Сулейманова

Лысенко Татьяна Михайловна, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория общей геоботаники, Ботанический институт имени В. Л. Комарова РАН, Санкт-Петербург, Tlysenko@binran.ru; ведущий научный сотрудник, лаборатория проблем фито-разнообразия, Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти, ltm2000@mail.ru

Архипова Екатерина Александровна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, arhipovaea@mail.ru

Сулейманова Гузалия Фаттаховна, аспирант кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, suleymanovagf@mail.ru

В статье рассмотрен вопрос изучения степной растительности национального парка «Хвалынский» с позиций эколого-фитоценотического и эколого-флористического подходов к классификации растительности. На основе использования эколого-флористического подхода выделены новые ассоциации *Alyso tortuosi-Artemisietum salsoloidis* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Euphorbio glareosae-Festucetum valesiacae* ass. nov. hoc loco, *Artemisio marschallianae-Stipetum pennatae* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Astragalo varii-Bromopsietum inermis* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Astragalo albicaulis-Stipetum lessingianae* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Veronico prostratae-Artemisietum nitrosae* Lysenko ass. nov. hoc loco и *Galatello angustissimae-Spiraetum litwinowii* Lysenko ass. nov. hoc loco. Приведены их диагностические виды, номенклатурные типы, охарактеризованы состав и структура, экология и распространение сообществ. Установленные синтаксоны отнесены к классу *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, порядкам *Festucetalia valesiacae* Soó 1947, *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969 и *Tanaceto achilleifolii-Stipetalia lessingianae* Lysenko et Mucina in Mucina 2016, союзам *Festucion valesiacae* Klika 1931, *Centaurion sumensis* Golub et Uzhametskaya 2016 и *Tanaceto achilleifolii-Stipion lessingianae* Lysenko et Mucina in Mucina 2016.

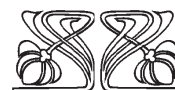
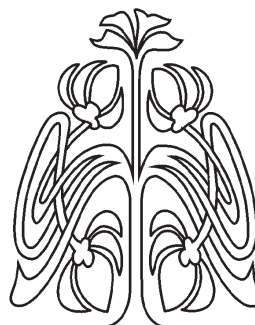
Ключевые слова: степная растительность, эколого-фитоценотический подход, эколого-флористический подход, синтаксон, национальный парк «Хвалынский».

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-55-62>

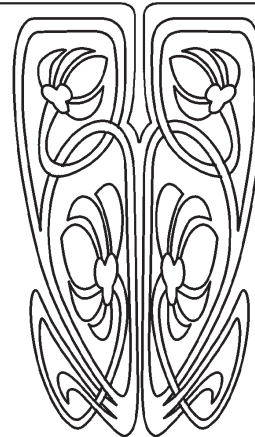
Введение

Исследование степей Поволжья имеет фундаментальное значение для оценки фито-разнообразия степей Евразии. Геоботанические данные о степях Поволжья как ключевого региона в анализе различий между степными сообществами Европы и Азии необходимы для создания крупных синтаксономических обобщений о степной растительности Евразии.

Национальный парк (НП) «Хвалынский» располагается на Приволжской возвышенности в пределах Хвалынского района Саратовской области и занимает Хвалынские горы и часть долины р. Терешка. В ботанико-географическом отношении территория лежит в лесостепной зоне [1, 2]. В растительном покрове парка господствуют широколиственные леса и луговые степи. Степная рас-



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





тельность национального парка неоднократно становилась объектом изучения сторонниками отечественного эколого-фитоценологического подхода к классификации растительности [3–7].

Наши исследования проводились в июле 2017 г. и имели своей целью изучить разнообразие степной растительности Поволжья, осуществить ее классификацию в рамках эколого-флористического подхода [8] для последующего включения в международные обзоры растительности, такие как European Vegetation Archive (IVA) [9] и «Vegetation of Europe...» [10].

Материалы и методы

На территории НП «Хвалынский» было выполнено 37 геоботанических описаний, которые помещены в базу данных «Растительность бассейнов Волги и Урала» [11], созданную на основе использования программы TURBOVEG [12] и обработанную с помощью TWINSPAN [13] в программе JUICE [14]. В полевых условиях при выполнении геоботанических описаний проективное покрытие видов сосудистых растений оценено в процентах, которые при камеральной обработке переведены в баллы по шкале Б. М. Миркина [15]. Синтаксономический анализ проведен в рамках направления Ж. Браун-Бланке [8] или эколого-флористического подхода к классификации растительности. Названия видов сосудистых растений в статье даны в соответствии со сводкой С. К. Черепанова [16], синтаксонов – согласно «Международному кодексу фитосоциологической номенклатуры» [17], почв – «Классификации и диагностике...» [18, 19]. Система высших синтаксонов дана в соответствии с «Vegetation of Europe...» [10].

Результаты и их обсуждение

Сравнение выделенных низших синтаксонов с литературными данными [20–33] показало, что в НП «Хвалынский» изучены новые ассоциации. Далее характеризуем их.

Ассоциация *Alyso tortuosi-Artemisietum salsoloidis* Lysenko ass. nov. hoc loco. Диагностические виды (далее д.в.): *Alyssum tortuosum*, *Artemisia salsoloides*, *Matthiola fragrans*, *Pimpinella tragium*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Artemisia salsoloides* – 3, *Pimpinella tragium* – 1, *Alyssum tortuosum* – 1, *Matthiola fragrans* – 1, *Euphorbia glareosa* – 1, *Hedysarum grandiflorum* – 1, *Scabiosa isetensis* – 2, *Echinops ruthenicus* – 1, *Astragalus albicaulis* – +, *Asperula exasperata* – +, *Hyssopus cretaceus* – 1, *Linum uralense* – +, *Thymus cimicinus* – 2. Саратовская область, Хвалынский

район, окрестности г. Хвалынский, урочище «Ташевский хребет, Три Шишки». Широта 52.53541, долгота 48.08237, 06.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство ценозов довольно высокое – среднее число видов 19. Общее проективное покрытие (ОПП) составляет 40–45%. Травяной покров разделен на три подъяруса. Первый, высотой 70 см, редкий, сложен *Pimpinella tragium* и *Silene borysthena*. Второй подъярус, имеющий высоту 30–40 см, негустой, образуют *Astragalus albicaulis*, *Artemisia salsoloides*, *Hedysarum grandiflorum*, *Kraschennikovia ceratoides*, *Linum uralense* и *Atraphaxis frutescens*. Третий подъярус, высотой 10–20 см, редкий, сложен *Euphorbia glareosa*, *Alyssum tortuosum*, *Matthiola fragrans* и *Scabiosa isetensis*. В ценозах доминирует *Artemisia salsoloides*. Сообщества описаны на меловых субстратах в окрестностях г. Хвалынский, на холмах «Три Шишки» хребта Таши, на склонах южной экспозиции крутизной 30–45°.

Ассоциация *Euphorbio glareosae-Festucetum valesiacae* ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Ephedra distachya*, *Onosma simplicissima*, *Centaurea marschalliana*, *Euphorbia glareosa*, *Stipa pennata*, *Festuca valesiaca*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Euphorbia glareosa* – 1, *Onosma simplicissima* – 1, *Centaurea marschalliana* – 2, *Festuca valesiaca* – 4, *Ephedra distachya* – 1, *Hedysarum grandiflorum* – 2, *Scabiosa isetensis* – 1, *Echinops ruthenicus* – 1, *Artemisia marschalliana* – 1, *Bromopsis riparia* – 1, *Coronilla varia* – 1, *Artemisia austriaca* – 1, *Galium verum* – 1, *Poa bulbosa* – 1, *Stipa capillata* – 1, *Astragalus testiculatus* – +, *Medicago falcata* – 1, *Campanula sibirica* – +, *Gypsophila altissima* – 1, *Nonea rossica* – +, *Erysimum canescens* – 1, *Silene borysthena* – +, *Iris pumila* – 1, *Polygala sibirica* – 1, *Linum perenne* – +, *Allium angulosum* – 1, *Jurinea arachnoidea* – 1, *Koeleria sclerophylla* – 2, *Melampyrum arvense* – 1, *Gypsophila paniculata* – 1. Саратовская область, Хвалынский район, 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка. Широта 52.38285, долгота 47.97417, 07.07.2017. Авторы описания Т. М. Лысенко, Е. А. Архипова, Г. Ф. Сулейманова.

Флористическое богатство ценозов высокое – среднее число видов 30. Общее проективное покрытие 40–80%. Травяной покров характеризуется тремя четко выраженными подъярусами. Первый, высотой 60–110 см, редкий, образуют *Gypsophila altissima*, *Stipa capillata*, *Stipa pennata*, *Echinops ruthenicus* и *Bromopsis riparia*. Второй подъярус, имеющий высоту 40–50 см, негустой, сложен *Festuca valesiaca*, *Campanula sibirica* и *Galium octonarum*. Третий подъярус, высотой 10–30 см, разреженный, образуют *Cen-*



taurea marschalliana, *Euphorbia glareosa*, *Ephedra distachya* и *Onosma simplicissima*. В сообществах доминирует *Festuca valesiaca*. Ценозы описаны на черноземах обыкновенных карбонатных в окрестностях г. Хвалынский, на склонах холмов «Три Шишки» хребта Таши, на склоне северной экспозиции крутизной 10°, а также в 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка, в нижней и верхней частях северного склона невысокого увала крутизной 5–10°.

Ассоциация *Artemisio marschallianae-Stipetum pennatae* Lysenko ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Artemisia marschalliana*, *Stipa pennata*, *Viola ambigua*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Euphorbia glareosa* – 1, *Onosma simplicissima* – 1, *Centaurea marschalliana* – 1, *Festuca valesiaca* – 1, *Echinops ruthenicus* – 1, *Elytrigia repens* – 2, *Stipa pennata* – 1, *Artemisia marschalliana* – 1, *Viola ambigua* – 1, *Bromopsis riparia* – 4, *Artemisia austriaca* – 1, *Koeleria cristata* – 1, *Stipa capillata* – 2, *Convolvulus arvensis* – 1, *Medicago falcata* – 1, *Galium octonarium* – 1, *Nonea rossica* – 1, *Erysimum canescens* – 1, *Taraxacum serotinum* – 1, *Jurinea ledebourii* – +, *Jurinea multiflora* – 1, *Linum perenne* – 1, *Allium angulosum* – 1, *Asparagus officinalis* – +, *Linaria genistifolia* – +, *Salvia tesquicola* – 1, *Stachys recta* – 1, *Thalictrum minus* – 1, *Verbascum lychnitis* – 1. Саратовская область, Хвалынский район, 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка. Широта 52.37194, долгота 47.96724. 07.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство высокое – среднее число видов в сообществах составляет 33. ОПП 60–80%. Травяной покров разделен на три подъяруса. Первый, высотой 70–100 см, редкий, сложен *Stipa pennata*, *Echinops ruthenicus*, *Stipa capillata*, *Verbascum lychnitis*, *Artemisia marschalliana*. Второй подъярус, высотой 60 см, негустой, образован *Festuca valesiaca*, *Artemisia austriaca*. Третий подъярус, имеющий высоту 5–25 см, негустой, формируют *Viola ambigua*, *Nonea rossica*. Доминирует *Stipa pennata*. На поверхности почвы отмечена ветошь. Ценозы описаны на черноземах обыкновенных карбонатных в 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка, в средней и верхней частях склонов невысокого увала южной, юго-западной и восточной экспозиций крутизной 10–20°. Сообщества распространены здесь на больших площадях.

Ассоциация *Astragalo varii-Bromopsietum inermis* Lysenko ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Agrimonia eupatoria*, *Astragalus varius*, *Bromopsis inermis*, *Oxytropis pilosa*, *Salvia nutans*, *Coronilla varia*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Festuca valesiaca* – 4, *Bromopsis riparia* – 1, *Salvia nutans* – 3, *Coronilla varia* – 1, *Bromopsis iner-*

mis – 2, *Astragalus varius* – 1, *Oxytropis pilosa* – 1, *Agrimonia eupatoria* – +, *Achillea setacea* – 1, *Artemisia austriaca* – 2, *Euphorbia virgata* – 1, *Galium verum* – 1, *Koeleria cristata* – 2, *Stipa capillata* – 2, *Convolvulus arvensis* – +, *Medicago falcata* – 1, *Campanula sibirica* – 1, *Galium octonarium* – 1, *Gypsophila altissima* – 1, *Thesium arvense* – 1, *Veronica jacquinii* – 1, *Achillea millefolium* – +, *Erysimum canescens* – +, *Polygala comosa* – 1, *Scabiosa ochroleuca* – 1, *Silene baschkirorum* – +, *Taraxacum serotinum* – +. Саратовская область, Хвалынский район, 6 км к юго-востоку от с. Елшанка. Широта 52.55234, долгота 48.05134. 06.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство сообществ составляют в среднем 28 видов. Общее проективное покрытие 70–85%. Травяной покров разделен на три подъяруса. Первый подъярус, высотой 80–85 см, редкий, образован *Bromopsis inermis* и *Salvia nutans*. Второй подъярус, имеющий высоту 60 см, разреженный, образован *Gypsophila altissima* и *Galium octonarium*. Третий подъярус, высотой 15–25 см, густой, сложен *Festuca valesiaca*, *Artemisia austriaca*, *Coronilla varia*, *Astragalus varius*, *Oxytropis pilosa* и *Veronica jacquinii*. В ценозах доминируют *Festuca valesiaca* и *Salvia nutans*. Сообщества описаны на черноземах обыкновенных карбонатных в 6 км к юго-востоку от с. Елшанка в верхней части склона увала юго-западной экспозиции крутизной 3–4°. На поверхности почвы отмечены ветошь и камни среднего размера.

Ассоциация *Astragalo albicaulis-Stipetum lessingianae* Lysenko ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Astragalus albicaulis*, *Stipa lessingiana*, *Senecio jacobaea*, *Atraphaxis frutescens*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Festuca valesiaca* – 3, *Elytrigia repens* – +, *Bromopsis riparia* – 1, *Astragalus albicaulis* – 3, *Stipa lessingiana* – 5, *Senecio jacobaea* – +, *Atraphaxis frutescens* – +, *Artemisia nitrosa* – +, *Euphorbia virgata* – 1, *Koeleria cristata* – 1, *Lactuca serriola* – 1, *Convolvulus arvensis* – 1, *Melilotus officinalis* – 1, *Scorzonera stricta* – 1, *Galium octonarium* – 1, *Achillea nobilis* – 1, *Phlomis pungens* – 1. Саратовская область, Хвалынский район, окрестности г. Хвалынский, урочище «Ташевский хребет, Три Шишки». Широта 52.53476, долгота 48.08115. 06.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство сообществ составляют в среднем 24 вида. Общее проективное покрытие колеблется от 65 до 95%. Травостой разделен на три подъяруса. В первом, имеющем высоту 70–100 см, редком, отмечен *Senecio jacobaea*. Второй подъярус, высотой 60 см, густой,



образован *Stipa lessingiana*, *Astragalus albicaulis* и *Atraphaxis frutescens*. Третий подъярус, высотой 15–25 см, негустой, сложен *Festuca valesiaca* и *Koeleria cristata*. В ценозах доминирует *Festuca valesiaca*. Сообщества описаны на черноземах обыкновенных карбонатных в окрестностях г. Хвалынский, на склонах взгорья «Три Шишки» Ташевского хребта южной и восточной экспозиции крутизной 20°. На поверхности почвы отмечены ветошь и камни среднего размера.

Ассоциация *Veronico prostratae-Artemisietum nitrosae* Lysenko ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Artemisia nitrosa*, *Galatella villosa*, *Veronica prostrata*, *Veronica spicata*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Festuca valesiaca* – 4, *Veronica prostrata* – 1, *Artemisia nitrosa* – 2, *Galatella villosa* – 3, *Veronica spicata* – 1, *Achillea setacea* – 1, *Artemisia austriaca* – 1, *Koeleria cristata* – 2, *Poa bulbosa* – 1, *Potentilla argentea* – 1, *Androsace elongata* – 1, *Androsace maxima* – 1, *Astragalus macropus* – 1, *Astragalus testiculatus* – 1, *Berteroa incana* – 1, *Bromus squarrosus* – 1, *Consolida regalis* – +, *Convolvulus arvensis* – +, *Draba nemorosa* – 1, *Falcaria vulgaris* – 1, *Galium aparine* – +, *Medicago falcata* – 1, *Melilotus officinalis* – +, *Scorzonera stricta* – 1, *Silene wolgensis* – +, *Thlaspi arvense* – +, *Veronica teucrium* – +, *Veronica verna* – 2. Саратовская область, Хвалынский район, 5 км к юго-востоку от с. Черный Затон. Широта 52.71618, долгота 48.32803. 05.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство ценозов составляют в среднем 24 вида. Общее проективное покрытие варьирует до 70 до 90%. Травостой разделен на три подъяруса. Первый подъярус, высотой 70–80 см, редкий, образует *Artemisia marschalliana*. Вторым подъярус, высотой 50–60 см, разреженный, сложен *Artemisia nitrosa*, *Koeleria cristata* и *Festuca valesiaca*. Третий подъярус, имеющий высоту 20–25 см, густой, образован *Artemisia austriaca*, *Galatella villosa*, *Veronica prostrata*, *Veronica spicata* и *Potentilla argentea*. Сообщества описаны на черноземах обыкновенных солонцеватых в 4 км к юго-востоку от с. Черный Затон, на террасе р. Волги, имеющей уклон 3° к востоку. На поверхности почвы отмечен мох.

Ассоциация *Galatello angustissimae-Spiraeum litwinowii* Lysenko ass. nov. hoc loco. Д.в.: *Galatella angustissima*, *Spiraea litwinowii*, *Potentilla recta*, *Stellaria graminea*, *Hypericum perforatum*, *Lithospermum officinale*.

Номенклатурный тип (holotypus hoc loco): *Elytrigia repens* – 1, *Stipa pennata* – 1, *Artemisia austriaca* – 1, *A. marschalliana* – 1, *Bromop-*

sis riparia – 1, *Oxytropis pilosa* – 1, *Veronica spicata* – 1, *Galatella angustissima* – 1, *Spiraea litwinowii* – 5, *Potentilla arenaria* – 1, *P. recta* – 1, *Stellaria graminea* – 1, *Hypericum perforatum* – +, *Lithospermum officinale* – +, *Galium verum* – +, *Koeleria cristata* – 2, *Lactuca serriola* – 1, *Poa bulbosa* – 1, *Potentilla argentea* – +, *Berteroa incana* – +, *Convolvulus arvensis* – 1, *Veronica verna* – 2, *V. jacquinii* – +, *Achillea nobilis* – +, *Arenaria serpyllifolia* – 1, *Allium globosum* – +, *Genista tinctoria* – +, *Cerasus fruticosa* – +, *Thymus marschallianus* – 1, *Melampyrum arvense* – 1, *Echium russicum* – 1, *Gypsophila paniculata* – +, *Chamaecytisus ruthenicus* – +, *Hylotelephium triphyllum* – +, *Rhamnus cathartica* – +, *Pilosella echinoides* – +. Сообщество находится в 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка, Саратовская область, Хвалынский район. Широта 52.37324, долгота 47.96794. 07.07.2017. Автор описания Т. М. Лысенко.

Флористическое богатство сообществ составляют 36 видов, ОПП – 90%. Травостой разделен на три подъяруса. Первый, высотой 110 см, сомкнутый, образован *Spiraea litwinowii*. Вторым подъярус, имеющий высоту 70 см, разреженный, сложен *Gypsophila paniculata*, *Hypericum perforatum*, *Bromopsis riparia* и *Elytrigia repens*. Третий подъярус, высотой 15–20 см, разреженный, сформирован *Veronica spicata*, *Veronica verna* и *Viola ambigua*. Доминирует *Spiraea litwinowii*. Сообщество описано на черноземах обыкновенных карбонатных в 3,5 км к югу от с. Новая Яблонка в верхней части склона северной экспозиции с уклоном 2°.

Заключение

Охарактеризованные ассоциации представляют собой небольшую часть разнообразия степной растительности НП «Хвалынский». В синтаксономическом отношении они отнесены к классу *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, порядкам *Festucetalia valesiaca* Soó 1947, *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969 и *Tanaceto achilleifolii-Stipetalia lessingiana* Lysenko et Mucina in Mucina 2016, союзам *Festucion valesiaca* Klika 1931, *Centaurion sumensis* Golub et Uzhmetskaya 2016 и *Tanaceto achilleifolii-Stipion lessingiana* Lysenko et Mucina in Mucina 2016.

Благодарности

Авторы благодарят руководство ФГБУ НП «Хвалынский» и лично директора В. А. Савинова за возможность проведения исследований, В. М. Васюкова (ИЭВБ РАН, г. Тольятти) за помощь при определении гербарных образцов растений.



Исследования выполнены в рамках госзадания БИИ РАН (тема АААА-А19-119030690058-2) и ИЭВБ РАН (тема АААА-А17-117112040040-3), а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-04-00747а).

Список литературы

1. Тарасов А. О. Структура растительного покрова Нижнего Поволжья // Бюл. МОИП. Отд. Биол. 1991. Т. 96, вып. 6. С. 92–100.
2. Лавренко Е. М. Степи // Растительность европейской части СССР. Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1980. С. 203–272.
3. Мальшева Г. С., Малаховский П. Д. Структура растительного покрова Национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 1. Саратов ; Хвалынский : Научная книга, 2009. С. 59–65.
4. Мальшева Г. С., Малаховский П. Д. О зональности растительности на Приволжской возвышенности (в пределах Саратовской области) // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 5. Саратов ; Хвалынский : ИЦ «Наука», 2013. С. 3–8.
5. Малаховский П. Д. Наиболее интересные и нуждающиеся в охране сообщества луговых степей Национального парка «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 2. Саратов : Изд-во Саратов. техн. ун-та, 2010. С. 49–57.
6. Мальшева Г. С. Сообщества со *Stipa lessingiana* Trin. et Rupr. в Национальном парке «Хвалынский» и вопросы их охраны // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 2. Саратов : Изд-во Саратов. техн. ун-та, 2010. С. 57–62.
7. Мальшева Г. С., Малаховский П. Д., Сулейманова Г. Ф. О взаимоотношении лесной и степной растительности в национальном парке «Хвалынский» // Науч. тр. Нац. парка «Хвалынский». Вып. 3. Саратов ; Хвалынский : ИЦ «Наука», 2011. С. 30–43.
8. Braun-Blanquet J. Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde. 3. Aufl. Wien ; New York, 1964. 865 S.
9. Chytrý M., Hennekens S. M., Jiménez-Alfaro B., Knollová I., Dengler Ju., Jansen F., Landucci F., Schaminée J. H. J., Ačić S., Agrillo E., Ambarli D., Angelini P., Apostolova I., Attore F., Berg C., Bergmeier E., Biurrun I., Botta-Dukát Z., Brisse H., Campos Ju. A., Carlón L., Čarni A., Casella L., Csiky Já., Čušterevska R., Stephanović Z. D., Danihelka J., De Bie E., de Ruffray P., De Sanctis M., Dickoré W. B., Dimopoloulos P., Dubyna D., Dziuba T., Ejrnæs R., Ermakov N., Ewald J., Fanelli G., Fernández-González F., FitzPatrick Ú., Font X., García-Mijangos I., Gavilán R.G., Golub V., Guarino R., Haveman R., Indreica A., Gürsoy D. I., Jandt U., Janssen J. A. M., Jiroušek M., Kącki Z., Kavgaci A., Kleikamp M., Kolomyichuk V., Čuk M. K., Krstonošić D., Kuzemko A., Lenoir J., Lysenko T., Marcenó K., Martynenko V., Michalková D., Moeslund J. E., Onishchenko V., Pedashenko H., Pérez-Haase A., Peterka T., Prokhorov V., Rašomavičius V., Rodríguez-Rojo M. P., Rodwell J. S., Rogova T., Ruprecht E., Rūsiņa S., Seidler G., Šibík J., Šilc U., Škvorc Ž., Sopotlieva D., Stančić Z., Svenning J.-Ch., Swacha G., Tširipidis I., Turtureanu P.D., Uğurlu E., Uogintas D., Valachovič M., Vashenyak Yu., Vassilev K., Venanzoni R., Virtanen R., Weekes L., Willner W., Wohlgemuth Th., Yamalov S. European Vegetation Archive (EVA): an integrated database of European vegetation plots // Applied Vegetation Science. 2016. Vol. 19, iss. 1. P. 173–180. DOI: 10.1111/avsc.12191
10. Mucina L., Bültmann H., Dierßen K., Theurillat J.-P., Raus T., Čarni A., Šumberová K., Willner W., Dengler J., Gavilán García R., Chytrý M., Hájek M., Di Pietro R., Iakushenko D., Pallas J., Daniēls 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 // Applied Vegetation Science. 2016. Vol. 19, iss. 1. P. 3–264. DOI: 10.1111/avsc.12257
11. Lysenko T., Mitroshenkova A., Kalmykova O. Vegetation Database of the Volga and the Ural Rivers Basins // Vegetation Databases for the 21st Century. Biodiversity & Ecology. 2012. Vol. 4. P. 420–421. DOI: 10.7809/b-e.00208
12. Hennekens S. M. TURBO(VEG). Software package for input, processing, and presentation of phytosociological data. Users guide. Version July 1996. IBN-DLO, Lancaster, 1996. 52 p.
13. Hill M. O. TWINSpan – a FORTRAN program for arranging multivariate data in an ordered two-way table by classification of the individuals and the attributes. Ithaca (NY), 1977. 48 p.
14. Tichý L. JUICE, software for vegetation classification // J. Veg. Sci. 2002. Vol. 13. P. 451–453.
15. Миркин Б. М., Розенберг Г. С., Наумова Л. Г. Словарь понятий и терминов современной фитоценологии. М. : Наука, 1989. 223 с.
16. Черепанов С. К. Сосудистые растения России и сопредельных государств (в пределах бывшего СССР). СПб. : Мир и семья, 1995. 992 с.
17. Weber H. E., Moravec J., Theurillat J.-P. International Code of Phytosociological Nomenclature. 3rd edition // J. Veg. Sci. 2000. Vol. 11. P. 739–768.
18. Классификация и диагностика почв СССР / В. В. Егоров, Е. Н. Фридрих, Е. Н. Иванова, Н. Н. Розов, В. А. Носин, Т. А. Фриев (сост.). М. : Колос, 1977. 224 с.
19. Гришин П. Н., Кравченко В. В., Болдырев В. А. Почвы Саратовской области, их происхождение, состав и агрохимические свойства. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 176 с.
20. Ужамецкая Е. А. Материалы к классификации луговой и степной растительности южной части Самарской области. II. Характеристика степной растительности (кл. *Festuco-Brometea*). Тольятти, 1992. Деп. в ВИНТИ 31.01.92 № 350-В92. 24 с.



21. Ужамецкая Е. А. Характеристика луговой и степной растительности долин рек Большой Иргиз и Большая Глушица (Самарская область) // Бюл. Самарская Лука. 2002. № 12. С. 219–231.
22. Голуб В. Б., Саксонов С. В., Ужамецкая Е. А. Характеристика каменистых степей Жигулевских гор (по материалам исследований Л. М. Черепнина) // Бюл. Самарская Лука. 1995. № 6. С. 73–96.
23. Голуб В. Б., Ужамецкая Е. А. Валидизация и краткая характеристика семи синтаксонов классов *Molinio-Arrhenatheretea* и *Festuco-Brometea* // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2016. Т. X, № 2. С. 197–205.
24. Лысенко Т. М. К характеристике степной растительности Саратовской области // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2010. Т. 12, № 1 (1). С. 61–66.
25. Лысенко Т. М. Некоторые степные сообщества лесостепной зоны в Поволжье // Вопросы степеведения. 2014. № XII. С. 96–99.
26. Лысенко Т. М. Новая ассоциация степной растительности из Жигулевских гор // Бюл. Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2018. Т. 27, № 1. С. 213–217. DOI: 10.24411/2073-1035-2018-10012
27. Митрошенкова А. Е., Лысенко Т. М. К синтаксономической характеристике блюдцеобразных карстовых воронок Самарской области // Краеведческие записки. Самара, СОИКМ, 2004. Вып. XIII. С. 106–120.
28. Митрошенкова А. Е., Лысенко Т. М. Синтаксономическая характеристика растительных сообществ конусообразных растительных сообществ конусообразных карстовых форм рельефа в Самарской области // Фиторазнообразие Восточной Европы. 2007. № 4. С. 26–52.
29. Митрошенкова А. Е., Лысенко Т. М. Новые данные о растительном покрове карстовых форм рельефа Самарской области // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2009. Т. 11, № 1(4). С. 638–642.
30. Демина О. Н. Кальцефитные степи Ростовской области // Растительность России. 2016. № 29. С. 21–45.
31. Петрова М. В., Лебедева М. В., Ямалов С. М., Хасанова Г. Р. Синтаксономия луговых степей Предуралья // Изв. Уфим. науч. центра РАН. 2018. № 4. С. 77–84. DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-77-84
32. Тептина А. Ю., Лебедева М. В., Ямалов С. М. О некоторых сообществах петрофитных степей Среднего Урала // Растительность России. 2018. № 33. С. 92–106. DOI: 10.31111/vegus/2018.33.92
33. Полуянов А. В., Аверинова Е. А. Травяная растительность Курской области (синтаксономия и вопросы охраны). Курск, КГУ, 2012. 276 с.

Образец для цитирования:

Лысенко Т. М., Архипова Е. А., Сулейманова Г. Ф. Новые ассоциации степной растительности национального парка «Хвалынский» // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 55–62. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-55-62>

New Associations of Steppe Vegetation in National Park «Khvalynsky»

T. M. Lysenko, E. A. Arkhipova, G. F. Suleymanova

Tatiana M. Lysenko, <https://orcid.org/0000-0001-6688-1590>, Komarov Botanical Institute RAS, 2 Prof. Popova St., Saint Petersburg 197376; Institute of Ecology of the Volga River Basin RAS, 10 Komzin St., Togliatti 445003, Russia, ltm2000@mail.ru

Ekaterina A. Arkhipova, <https://orcid.org/0000-0002-1946-4628>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, arkhipovaea@mail.ru

Guzyalya F. Suleymanova, <https://orcid.org/0000-0003-4722-6608>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, suleymanovagf@mail.ru

The article considers the issue of studying the steppe vegetation of the Khvalynsky National Park from the standpoint of ecologo-phytocenotic and ecologo-floristic approaches to the classification of vegetation. New associations *Alyssa tortuosi-Artemisietum salsoidis* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Euphorbio glareosae-Festucetum valesiacae* ass. nov. hoc loco, *Artemisio marschallianae-Stipetum pennatae* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Astragalo varii-Bromopsietum inermis* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Astragalo albicaulis-Stipetum lessingianae* Lysenko ass. nov. hoc loco, *Veronico prostratae-*

Artemisietum nitrosae Lysenko ass. nov. hoc loco and *Galatello angustissimae-Spiraetum litwinowii* Lysenko ass. nov. hoc loco are selected on the basis of the use of ecologo-floristic approach. Their diagnostic types, nomenclature types are given, the composition and structure, ecology and distribution of communities are characterized. Installed syntaxa are ranged to class *Festuco-Brometea* Br.-Bl. et Tx. ex Soó 1947, orders *Festucetalia valesiacae* Soó 1947, *Helictotricho-Stipetalia* Toman 1969 and *Tanaceto achilleifolii-Stipetalia lessingianae* Lysenko et Mucina in Mucina 2016, unions *Festucion valesiacae* Klika 1931, *Centaurion sumensis* Golub et Uzhmetskaya 2016 and *Tanaceto achilleifolii-Stipion lessingianae* Lysenko et Mucina in Mucina 2016.

Keywords: steppe vegetation, ecologo-phytocenotic approach, ecologo-floristic approach, syntaxon, Khvalynsky National Park.

Acknowledgements: The authors are grateful to the management of the National Park “Khvalynsky” and personally to the director V. A. Savinov for the opportunity to conduct research, V. M. Vasyukov (IEVB RAS, Tolyatti) for his help in determining herbarium samples of plants.

This work was performed in the framework of the state assignment of BIN RAS (theme AAAA-A19-119030690058-2) and IEVB RAS (theme AAAA-A17-117112040040-3) and supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-04-00747a).



References

1. Tarasov A. O. The structure of the vegetation cover of the Lower Volga region. *Bull. MOIP Separate Biol.*, 1991, vol. 96, iss. 6, pp. 92–100 (in Russian).
2. Lavrenko E. M. Stepi [Steppes]. In: *Rastitel'nost' evropeyskoy chasti SSSR* [Vegetation of the European Part of the USSR]. Leningrad, Nauka Publ., Leningr. otd-nie, 1980, pp. 203–272 (in Russian).
3. Malysheva G. S., Malakhovskiy P. D. The structure of the plant cover of the National Park «Khvalynskiy». *Scientific Works of National Park «Khvalynskiy»*, iss. 1. Saratov, Khvalynsk, Nauchnaya kniga Publ., 2009, pp. 59–65 (in Russian).
4. Malysheva G. S., Malakhovskiy P. D. About Zonality of Vegetation on the Volga Upland (within the Saratov Region). *Scientific Works of National Park «Khvalynskiy»*, iss. 5. Saratov, Khvalynsk, ITs Nauka Publ., 2013, pp. 3–8 (in Russian).
5. Malakhovskiy P. D. Most interesting and in need of protection of the community of meadow steppes of the National Park «Khvalynskiy». *Scientific Works of National Park «Khvalynskiy»*, iss. 2. Saratov, Izd-vo Sarat. tekhn. un-ta, 2010, pp. 49–57 (in Russian).
6. Malysheva G. S. Communities with *Stipa lessingiana* Trin. et Rupr. in the National Park «Khvalynskiy» and the issues of their protection. *Scientific Works of National Park «Khvalynskiy»*, iss. 2. Saratov, Izd-vo Sarat. tekhn. un-ta, 2010, pp. 57–62 (in Russian).
7. Malysheva G. S., Malakhovskiy P. D., Suleymanova G. F. On the relationship between forest and steppe vegetation in the national park “Khvalynskiy”. *Scientific Works of National Park «Khvalynskiy»*, iss. 3. Saratov, Khvalynsk, ITs Nauka Publ., 2011, pp. 30–43 (in Russian).
8. Braun-Blanquet J. *Pflanzensoziologie. Grundzüge der Vegetationskunde*. 3. Aufl. Wien, New York, 1964. 865 S.
9. Chytrý M., Hennekens S. M., Jiménez-Alfaro B., Knollová I., Dengler Ju., Jansen F., Landucci F., Schaminée J. H. J., Acíc S., Agrillo E., Ambarli D., Angelini P., Apostolova I., Attore F., Berg C., Bergmeier E., Biurrun I., Botta-Dukát Z., Brisse H., Campos Ju. A., Carlón L., Čarni A., Casella L., Csiky Já., Čuštěrevska R., Stephanović Z. D., Danihelka J., De Bie E., de Ruffray P., De Sanctis M., Dickoré W. B., Dimopoloulos P., Dubyna D., Dziuba T., Ejrnæs R., Ermakov N., Ewald J., Fanelli G., Fernández-González F., FitzPatrick Ú., Font X., García-Mijangos I., Gavilán R.G., Golub V., Guarino R., Haveman R., Indreica A., Gürsoy D. I., Jandt U., Janssen J. A. M., Jiroušek M., Kačeki Z., Kavgaci A., Kleikamp M., Kolomiychuk V., Čuk M. K., Krstonošić D., Kuzemko A., Lenoir J., Lysenko T., Marcenò K., Martynenko V., Michalková D., Moeslund J. E., Onishchenko V., Pedashenko H., Pérez-Haase A., Peterka T., Prokhorov V., Rašomavičius V., Rodríguez-Rojo M. P., Rodwell J. S., Rogova T., Ruprecht E., Růsina S., Seidler G., Šibík J., Šilc U., Škvorec Ž., Sopotlieva D., Stančić Z., Svenning J.-Ch., Swacha G., Tsiropidis I., Turtureanu P.D., Uğurlu E., Uogintas D., Valachovič M., Vashenyak Yu., Vassilev K., Venzonzi R., Virtanen R., Weekes L., Willner W., Wohlgemuth Th., Yamalov S. European Vegetation Archive (EVA): an integrated database of European vegetation plots. *Applied Vegetation Science*, 2016, vol. 19, iss. 1, pp. 173–180. DOI: 10.1111/avsc.12191
10. Mucina L., Bültmann H., Dierßen K., Theurillat J.-P., Raus T., Čarni A., Šumberová K., Willner W., Dengler J., Gavilán García R., Chytrý M., Hájek M., Di Pietro R., Iakushenko D., Pallas J., Daniěls 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. *Applied Vegetation Science*, 2016, vol. 19, iss. 1, pp. 3–264. DOI: 10.1111/avsc.12257
11. Lysenko T., Mitroshenkova A., Kalmykova O. Vegetation Database of the Volga and the Ural Rivers Basins. *Vegetation Databases for the 21st Century. Biodiversity & Ecology*, 2012, vol. 4, pp. 420–421. DOI: 10.7809.b-e.00208
12. Hennekens S. M. TURBO(VEG). *Software package for input, processing, and presentation of phytosociological data*. Users guide. Version July 1996. IBN-DLO, Lancaster, 1996. 52 p.
13. Hill M. O. *TWINSPAN – a FORTRAN program for arranging multivariate data in an ordered two-way table by classification of the individuals and the attributes*. Ithaca (NY), 1977. 48 p.
14. Tichý L. JUICE, software for vegetation classification. *J. Veg. Sci.*, vol. 13, pp. 451–453.
15. Mirkin B. M., Rozenberg G. S., Naumova L. G. *Slovar' ponyatiy i terminov sovremennoy fitotsenologii* [The Dictionary of Notions and Terms in Modern Phytocenology]. Moscow, Nauka Publ., 1989. 223 p. (in Russian).
16. Cherepanov S. K. *Sosudistyye rasteniya Rossii i sopredel'nykh gosudarstv (v predelakh byvshego SSSR)* [Vascular plants of Russia and adjacent states (within the former USSR)]. St. Petersburg, Mir i semiya Publ., 1995. 992 p. (in Russian).
17. Weber H. E., Moravec J., Theurillat J.-P. International Code of Phytosociological Nomenclature. 3rd ed. *J. Veg. Sci.*, 2000, vol. 11, pp. 739–768.
18. *Klassifikatsiya i diagnostika pochv SSSR* [Classification and diagnostics of the soil of the USSR]. V. V. Egorov, E. N. Friedland, E. N. Ivanova, N. N. Rozov, V. A. Nossin, T. A. Friyev (compil.). Moscow, Kolos Publ., 1977. 224 p. (in Russian).
19. Grishin P. N., Kravchenko V. V., Boldyrev V. A. *Pochvy Saratovskoy oblasti, ikh proiskhozhdeniye, sostav i agrokhimicheskiye svoystva* [Soils of the Saratov region, Their Origin, Composition and Agrochemical Properties]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 176 p. (in Russian).
20. Uzhamskaya E. A. *Materialy k klassifikatsii lugovoy i stepnoy rastitel'nosti yuzhnoy chasti Samarskoy oblasti. II. Kharakteristika stepnoy rastitel'nosti (kl. Festuco-*



- Brometea*) [Materials for the classification of meadow and steppe vegetation in the southern part of the Samara area. II. Characteristics of steppe vegetation (cl. Festuco-Brometea)], manuscript, deposited in 31.01.1992. 350-B92. Tol'yatti, 1992. 24 p. (in Russian).
21. Uzhamskaya E. A. Characteristics of the meadow and steppe vegetation of the valleys of the Bolshoy Irgiz and Bolshaya Glushitsa rivers (Samara Region). *Bull. Samara Luka*, 2002, no. 12, pp. 219–231 (in Russian).
 22. Golub V. B., Saksonov S. V., Uzhamskaya E. A. Characterization of the stony steppes of the Zhiguli Mountains (based on the research of L. M. Cherepnin). *Bull. Samara Luka*, 1995, no. 6, pp. 73–96 (in Russian).
 23. Golub V. B., Uzhamskaya E. A. Validization and brief characteristics of the seven syntaxons of the classes Molinio-Arrhenatheretea and Festuco-Brometea. *Phytodiversity of Eastern Europe*, 2016, vol. X, no. 2, pp. 197–205 (in Russian).
 24. Lysenko T. M. To the characteristic of steppe vegetation of the Saratov area. *Proceedings of the Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences*, 2010, vol. 12, no. 1, pp. 61–66 (in Russian).
 25. Lysenko T. M. Some Steppe Communities of the Forest-Steppe Zone in the Volga Region. *Problems of Steppe Science*, 2014, no. XII, pp. 96–99 (in Russian).
 26. Lysenko T. M. New Association of Steppe Vegetation from the Zhiguli Mountains. *Bull. Samara Luka: Problems of Regional and Global Ecology*, 2018, vol. 27, no. 1, pp. 213–217 (in Russian). DOI: 10.24411/2073-1035-2018-10012
 27. Mitroshenkova A. E., Lysenko T. M. On the syntaxonomic characteristic of saucer-like karst craters in the Samara region. *Local History Notes*. Samara, SOIKM, 2004, vol. XIII, pp. 106–120 (in Russian).
 28. Mitroshenkova A. E., Lysenko T. M. Syntaxonomic Characteristics of Plant Communities of Cone-shaped Plant Communities of Cone-Shaped Karst Reliefs in the Samara Region. *Eastern Europe Phytodiversity*, 2007, no. 4, pp. 26–52 (in Russian).
 29. Mitroshenkova A. E., Lysenko T. M. New data on the vegetation cover of karst relief forms in the Samara region. *News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2009, vol. 11, no. 1 (4), pp. 638–642 (in Russian).
 30. Demina O. N. Calcephyte Steppes of the Rostov Region. *Vegetation of Russia*, 2016, no. 29, pp. 21–45 (in Russian).
 31. Petrova M. V., Lebedeva M. V., Yamalov S. M., Khasanova G. R. Syntaxonomy of the Pre-Ural Meadow Steppes. *News of the Ufa Research Center of the Russian Academy of Sciences*, 2018, no. 4, pp. 77–84 (in Russian). DOI: 10.31040/2222-8349-2018-0-4-77-84
 32. Teptina A. YU., Lebedeva M. V., Yamalov S. M. On some communities of petrophytic steppes of the Middle Urals. *Vegetation of Russia*, 2018, no. 33, pp. 92–106 (in Russian). DOI: 10.31111/vegus/2018.33.92
 33. Poluyanov A. V., Averinova E. A. *Travyanaya rastitel'nost' Kurskoy oblasti (sintaksonomiya i voprosy okhrany)* [Herbal Vegetation of the Kursk Region (syntaxonomy and protection issues)]. Kursk, Kursk State University, 2012. 276 p. (in Russian)

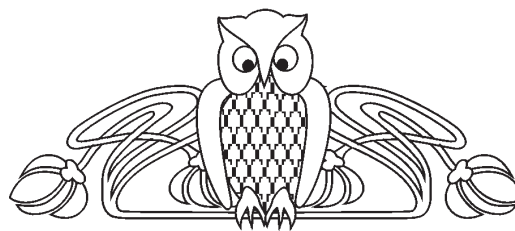
Cite this article as:

Lysenko T. M., Arkhipova E. A., Suleymanova G. F. New Associations of Steppe Vegetation in National Park “Khvalynsky”. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 55–62 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-55-62>



УДК 631.4 581.543

Экологические особенности развития корневых систем растительных культур при различном уровне увлажнения



А. Ю. Верин, И. Ф. Медведев, А. С. Бузуева

Верин Александр Юрьевич, младший научный сотрудник, аспирант лаборатории агроландшафтов и ГИС, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока, Саратов, prive__t@mail.ru

Медведев Иван Филиппович, доктор сельскохозяйственных наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории агроландшафтов и ГИС, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока, Саратов, medvedev-uv@yandex.ru

Бузуева Анастасия Сергеевна, кандидат сельскохозяйственных наук, научный сотрудник лаборатории агроландшафтов и ГИС, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Юго-Востока, Саратов, Anastasiyabuzueva@mail.ru

В статье представлены результаты изучения динамики формирования корневой и надземной массы яровой мягкой пшеницы, целинного и залежного ценозов в условиях 2012 и 2018 гг. Выявлена динамика размещения корневой системы культурных растений в зернопаровом севообороте по фазам вегетации. Показано, что яровая пшеница формирует вторичную корневую систему в течение вегетации только в благоприятных метеорологических условиях, в основном в пределах слоя 0–50 см (74%). В отсутствие значимых осадков в период май–июль иссушение верхнего слоя почвы вызывает угнетение и гибель яровой пшеницы даже при наличии достаточной влаги и элементов питания в нижележащих горизонтах. Залежь стремится к целине по равномерности освоения почвенного профиля корнями. Для целины соотношение массы корней к массе надземной части составляет от 1,71 для метрового слоя почвы до 1,78 – для 1,5-метрового слоя, для залежи – 0,96–1,03. Для зерновых культур соотношение массы корней к массе надземной части узкое – в пределах 0,22–0,27, что делает их чрезвычайно зависимыми от экологических условий произрастания.

Ключевые слова: корневая система, яровая пшеница, целина, залежь.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-63-68>

Введение

Изучая экологические условия формирования корневой системы целинных, полевых и залежных ценозов, можно прогнозировать и корректировать развитие надземных органов растений, имеющих хозяйственную или экологическую ценность. Однако до сих пор изученность подземных частей растений по

сравнению с надземными значительно меньше. Что касается условий формирования подземных частей целинного и залежного ценозов, то они на сегодняшний день остаются практически не изученными. Актуальность проблемы подчеркивается высокой распространенностью таких угроз.

Начиная с 1982 по 2018 г. количество лет с достаточным (131–160 мм) запасом влаги к началу весенних полевых работ увеличилось с 72 до 94%, при этом повторяемость разного типа засух возросла с 51 до 67%. Наиболее заметно выросла повторяемость весенне-летних и устойчивых засух – с 18 до 23%, наблюдается регресс гидротермического коэффициента вегетационного периода (ГТК) [1].

Увеличение числа и глубины оттепелей, сокращение глубины промерзания (до 50–70 см) и ускорение локального оттаивания почвы (до схода снега) создает условия для аккумуляции талых вод и формирования их внутрпочвенного стока. Весной промытые верхние горизонты почвы иссушаются быстрее, чем развивается корневая система яровых культур, поэтому наблюдается парадоксальная картина: растения страдают от засухи при наличии достаточной влаги в почве. В таких условиях развитие корневой системы и урожайность яровых культур в основном зависят от осадков вегетационного периода [2].

Материалы и методы

Исследования проводились в рамках сертифицированного стационарного опыта на полях ФГБНУ НИИСХ Юго-Востока на черноземе южном среднемощном легкогоглинистом. Содержание гумуса пахотных слоев составляло 2,76%, физической глины (частиц < 0,01 мм) – 55,4%.

Яровая пшеница возделывалась в зернопаровом севообороте (пар, озимая пшеница, яровая пшеница, просо, 2 года яровая пшеница) в течение 27 лет. Для сравнения использовали залежный и целинный ценоз.

Исследования проводились в разных по увлажнению полевых условиях 2012 и 2018 гг.,



по фенологическим фазам развития яровой пшеницы: кущение, колошение, полная спелость залежного и целинного ценозов – в фазу массового цветения (75%). Точки отбора проб фиксировались на координатной основе при помощи приборов Garmin GPSmap 60S и Garmin eTrex10. Для отбора корневой системы использовалась методика «площадок» размером 25×25×10 см [3]. Пробы отбирали для яровой пшеницы на глубине до 1 м, и до 1,5 м – для остальных ценозов. Одновременно с отбором корневых образцов по слоям через 10 см до 1 м проводилось определение температуры почвы (термометром ИТП-3), влажности (термостатно-весовым методом), содержания подвижного фосфора и обменного калия (в 1%-й углеаммонийной вытяжке по Мачигину ГОСТ 2625-91), минерального азота (по ГОСТ 26423-85), pH (на pH-метре). Продуктивность сена и соломы определяли методом укусов с пересчетом на абсолютную сухую массу, зерна – учетом биологической урожайности на корню с пересчетом на влажность 14%. Сорту яровой мягкой пшеницы «Воевода», технология возделывания – общепринятая.

Результаты и их обсуждение

Наиболее важным фактором, носящим регламентирующий характер, для развития растений являются погодные условия. За период мая – июля ГТК составил в 2012 г. 0,4, в 2018 г. – 0,9. В 2012 г. на начальном этапе развития яровой пшеницы (с 20 апреля по 30 мая) отмечалось проявление острой весенней засухи с ГТК = 0,1, в 2018 г. за тот же период ГТК = 0,7.

В 2012 г. после окончания снеготаяния суммарный запас продуктивной влаги метрового слоя почвы под пшеницей достиг 207,7 мм, но в условиях острой засухи за один месяц (с 3.04 до 5.05) уменьшился на 42%, а в пахотном слое (0–30 см) – на 75,2%. В 2018 г. после снеготаяния продуктивной влаги в метровом слое почвы содержалось 171 мм. К фазе всходов запасы влаги остались практически на том же уровне, иссушения пахотного слоя не произошло. В фазу кущения яровой пшеницы запас продуктивной влаги метрового слоя в 2012 г. уменьшился в 2 раза (до 104 мм). Минимальное содержание влаги в засушливый год находилось в слое 0–40 см, а в более благоприятном 2018 г. – на глубине 50–70 см (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Показатели основных экологических факторов по фазам развития растений в среднем по метровому слою
Indicators of the main environmental factors in the phases of plant development on average per meter layer

Элемент / Element	Фазы вегетации яровой пшеницы / Phases of vegetation of spring wheat						Травянистые ценозы / Herbal cenoses	
	Кущение / Tillering		Колошение / Heading		Полная спелость / Full ripeness		Залежь / Deposit	Целина / Tselina
	2012	2018	2012	2018	2012	2018	2018	
ГТК, ед	0,1	0,7	0,7	2,2	0,4	0,6	0,9	
NO ₃ , мг/кг	5,5	5,2	4,6	3,0	2,8	1,9	2,58	1,27
P ₂ O ₅ , мг/100 г	0,74	0,47	0,73	0,47	1,08	0,45	1,76	0,9
K ₂ O, мг/100 г	12,7	12,2	12,5	10,2	13,2	11,0	25,6	18,5
pH вод., ед.	9,0	9,0	9,2	8,9	9,1	9,2	8,8	8,1
Температура, t, °C	20,1	18,5	23,1	22,6	25,8	22,6	–	–
Плотность, ρ, г/см ³	–	1,29	1,28	1,31	1,42	1,36	1,59	1,32

В фазу кущения яровой пшеницы в среднем за два года в метровом слое нитратного азота содержалось 5,35 мг/100г почвы, подвижного фосфора – 0,6 мг/100г.

Реакция почвенного раствора в зоне развития корневой системы в среднем по профилю составляла 9 единиц с небольшими вариациями. В засушливый год масса надземной части 1 растения в фазу кущения составила 0,11 г, в 2018 г. – 0,22 г. Корневая система под влиянием комплекса экологических факторов развивается пропорционально надземной части. В условиях

2012 г. масса корней яровой пшеницы на 1 растение в метровом слое почвы составила 0,31 г, или 0,17 т/га, в 2018 г. – 0,49 г, или 0,196 т/га. Анализ внутрипрофильного распределения корней показал существенные различия в зависимости от условий увлажнения: в 2012 г. в пересушенных верхних слоях почвы корни перестали развиваться, абсолютная масса корней сократилась из-за гибели растений (рис. 1).

Период между фазами кущения и колошения яровой пшеницы в 2012 г. характеризовался средней по активности засухой (ГТК = 0,7) с суммой

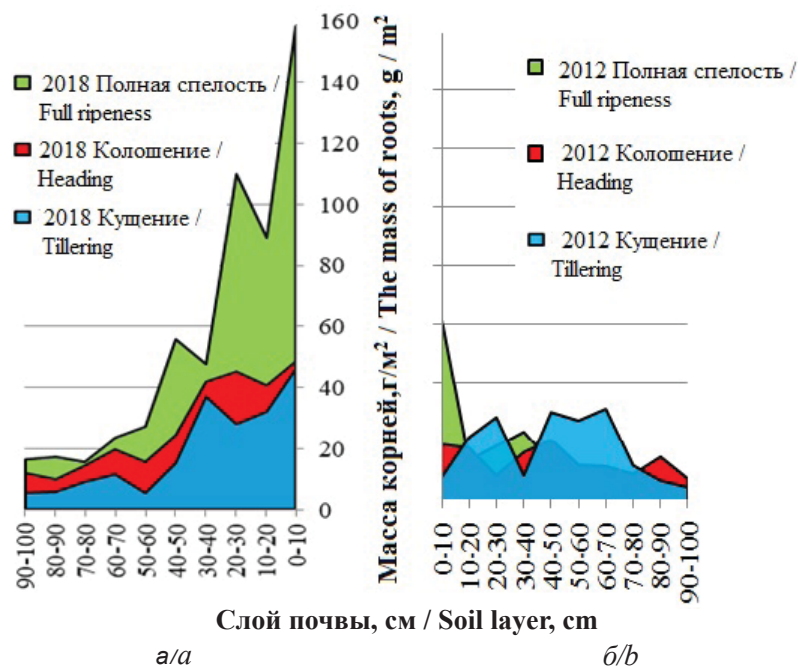


Рис. 1. Динамика абсолютной массы корневой системы яровой пшеницы в течение вегетации: а – в 2018 г., б – в 2012 г.
 Fig. 1. Dynamics of the absolute mass of the root system of spring wheat during the growing season: a – in 2018, b – in 2012

осадков 26 мм. В этот период гибель растений в результате последствия засухи предыдущего периода достигла 33–34% от общего количества всходов. В условиях 2018 г. аналогичный период развития яровой пшеницы характеризовался экстремально влажными погодными условиями с суммой осадков за период 145 мм и ГТК = 2,2.

В 2012 г. к фазе колошения яровой пшеницы запасы продуктивной влаги метрового слоя почвы по сравнению с предыдущей фазой уменьшились на 39%. Наиболее активно продуктивная влага использовалась из слоя почвы 60–100 см. В условиях 2018 г. запасы влаги метрового слоя увеличились на 43%. В засушливый год, по сравнению с фазой кущения, количество азота уменьшилось на 16%, во влажном – на 42% и калия – на 17%, содержание остальных элементов не изменилось. В оба года отмечалось усиление щелочности по всему почвенному профилю на 0,1–0,4 единицы.

Адекватно экологическим условиям формировалась и надземная масса яровой пшеницы. В засушливый год в фазу колошения вес 1 растения составил 0,58 г, в 2018 г. – 0,92 г. К концу фазы колошения в 2012 г. вторичные корни не сформировались, масса корней на одно растение составила соответственно 0,353 г, или 0,136 т/га. В 2018 г. вторичная корневая система хорошо развилась и находилась в слое 0–40 см. Масса корневой системы достигла 0,68 г на 1 растение, или 0,27 т/га.

За время между фазами колошения и полной спелости в 2012 г. отмечалось повторное обострение засухи (ГТК=0,4), в 2018 г. – слабая засуха (ГТК = 0,6), но выпавшие в предшествующий период осадки позволяли растениям развиваться в нормальном режиме. В засушливый сезон к фазе полной спелости запас продуктивной влаги уменьшился по сравнению с фазой колошения на 7,3%, во влажный год – на 56%. В этот период в 2012 г. содержание азота снизилось на 40%, а запасы фосфора и калия увеличились соответственно на 48 и 6%. В 2018 г. содержание азота и фосфора снизилось соответственно на 37 и 3%, а калия возросло на 8%. Реакция почвенного раствора увеличилась в среднем по профилю на 0,1–0,2 и составила 9,1–9,2. В засушливых условиях 2012 г. между фазой колошения и полной спелости выпало 39 мм осадков, что вызвало рост яровой пшеницы ($r = 0,71$), масса корней увеличилась вдвое относительно фазы колошения и составила 0,69 г на одно растение, или 0,169 т/га. В 2018 г. в стадию полной спелости отмечен значительный прирост надземной биомассы относительно предыдущего периода (73%), она составила 1,52 г/растение (без учета зерна), вес корней достиг 1,53 г на 1 растение (0,56 т/га).

В соответствии со сложившимися экологическими условиями и динамикой роста корневой и надземной вегетативной массы получен урожай яровой пшеницы (табл. 2).



Таблица 2 / Table 2

**Показатели продуктивности ценозов (2012–2018)
Cenosis productivity indicators (2012–2018)**

Показатель продуктивности / Indicator productivity	Ценозы / Coenoses					
	Яровая пшеница / Spring wheat		Залежь / Deposit		Целина / Tselina	
	2012	2018	2012	2018	2012	2018
Надземная биомасса, т/га / Aboveground biomass, t / ha	0,624	2,12	1,4	1,9	1,32	1,5
Урожайность зерна, т/га / Grain productivity, t / ha	0,3	1,06	–	–	–	–
Масса соломы (сена), т/га / The mass of straw (hay), t / ha	0,324	1,06	1,4	1,9	1,32	1,5
Масса корней, т/га (0–100см) / The mass of roots, t / ha (0–100 cm)	0,169	0,56	–	1,78	–	2,56

В засушливый и влажный годы он составил соответственно 0,3 т/га и 1,06 т/га. После уборки урожая остаточный запас продуктивной влаги метрового слоя почвы в 2012 г. составил 62 мм, в 2018 г. – 73 мм. Основная причина недоиспользования продуктивной влаги кроется в недостаточном развитии корневой системы.

Установлена достаточно тесная корреляционная связь между урожайностью яровой пшеницы и средней температурой воздуха в мае-июле ($r = -0,71$), числом сухих дней ($r = -0,62$) и количеством выпавших в этот период осадков ($r = 0,52$). При этом коэффициент множественной корреляции уравнения составил 0,78 (табл. 3).

Таблица 3 / Table 3

**Матрица корреляционных зависимостей нарастания корневой системы растений
и почвенно-экологических показателей**

The matrix of correlation dependences of the growth of the root system of plants and soil and environmental indicators

Элемент / Element	Яровая пшеница / Spring wheat						Залежь / Deposit	Целина / Tselina
	Фенологические фазы по годам / Phenological phases by years							
	Кущение / Tillering		Колошение / Heading		Полная спелость / Full ripeness			
	2012	2018	2012	2018	2012	2018	2018	
Влага, мм / Moisture, mm	-0,19	0,07	-0,54	0,51	0,71	0,37	-0,78	-0,12
NO ₃	-0,41	0,86	0,45	0,86	0,73	0,94	-0,61	-0,38
P ₂ O ₅	-0,07	0,84	0,41	0,77	0,70	0,88	0,89	0,78
K ₂ O	-0,12	0,79	0,34	0,80	0,67	0,92	0,95	0,96
pH водная	0,06	-0,66	-0,52	-0,27	-0,63	-0,90	-0,64	-0,42
Температура, t° C	0,48	0,65	0,57	0,82	0,96	0,87	–	–
Плотность, ρ, см ³	–	-0,42	-0,40	-0,83	-0,54	-0,88	-0,89	-0,71

Отмечена устойчивая отрицательная корреляция массы корневой системы всех ценозов с плотностью сложения почвы и рН, положительная – с температурой, которую можно объяснить естественной динамикой данных показателей с глубиной. Отрицательная корреляция с содержанием продуктивной влаги в почве связана с иссушающим действием корневой системы, поэтому она наиболее высока в период активного роста растения и отсутствует в фазе спелости.

Корреляция степени развития корневой системы яровой пшеницы с содержанием элементов питания в почве значительно зависит от

условий увлажнения почвы, так как при высоком содержании элементов питания возрастает осмотическое давление почвенной влаги. Отмечено уменьшение негативного влияния щелочности среды и плотности сложения почвы, частично – содержания питательных элементов на развитие корневых систем с увеличением возраста ценозов, что может быть связано с естественным изменением их ботанического состава.

Корневая система непольных ценозов располагается в основном в зоне 0–110 см, за пределы 1,5-метрового слоя почвы выходят только отдельные нитевидные корни (рис. 2).

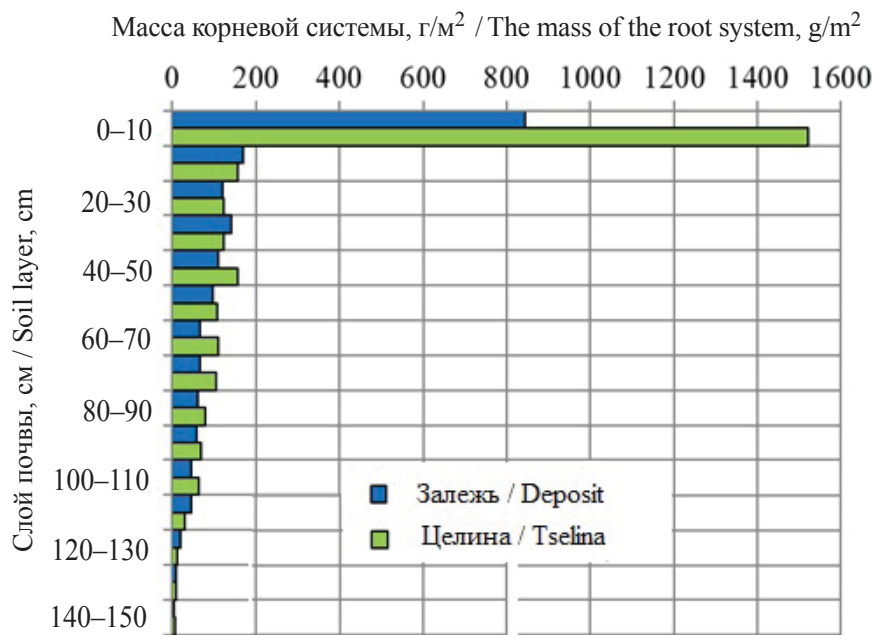


Рис. 2. Распределение массы корневой системы по профилю почвы при отсутствии антропогенного влияния

Fig. 2. The distribution of the mass of the root system along the soil profile in the absence of anthropogenic impact

Характерной особенностью целинного ценоза, по сравнению с залежным, является относительно большая освоенность слоя 50–110 см, залежь активнее осваивает слои 0–40 см. По-видимому, это связано с тем, что верхний слой был окультурен в процессе нахождения почвы под пашней. Для целинного ценоза характерно наибольшее соотношение массы корней и массы надземной части – 1,71 для метрового слоя почвы и 1,78 для 1,5-метрового, для залежи – 0,96–1,03 соответственно. По нашим данным, такая динамика связана со степенью насыщенности ценозов растениями с мощной многолетней корневой системой, образующими экологический каркас (буфер) угодий. Посевы зерновых при небольшой засоренности фактически являются монофитоценозами, в них отсутствуют растения, формирующие экологический каркас ландшафта. Для яровой пшеницы соотношение подземной и надземной биомассы составило 0,26–0,27. Такая особенность культурного ценоза связана с необходимостью формировать максимальную продуктивность при направленном антропогенном регулировании условий среды. Большинство сортов пшеницы относится к интенсивным сортам, чувствительным к уровню агротехники и имеющим, соответственно, минимальное соотношение подземных и надземных органов [4].

Заклучение

Изучение особенностей внутрипочвенного размещения корневой системы под различными угодьями позволяет приблизиться к пониманию механизмов регулирования их продуктивности и экологической устойчивости. В условиях изменившегося водного режима и увеличивающегося риска засухи необходимо оптимально сочетать эти функции ландшафта.

Яровая пшеница успевает сформировать вторичную корневую систему в течение вегетации только в благоприятных агрометеорологических условиях, в основном в пределах слоя 0–50 см (74%). При отсутствии значимых осадков в мае-июле иссушение верхнего слоя почвы опережает рост корней и вызывает гибель растений при наличии достаточной влаги и элементов питания в нижележащих горизонтах.

Для целины соотношение составляет от 1,71 для метрового слоя почвы до 1,78 для 1,5-метрового, для залежи оно составило соответственно 0,96–1,03. По-видимому, такая динамика связана со степенью насыщенности ценозов растениями с мощной многолетней корневой системой, образующими экологический каркас (буфер) угодий.

Соотношение массы корней к массе надземной части зерновых культур 0,22–0,27 делает их чрезвычайно зависимыми от экологических условий произрастания.



Список литературы

1. Кумаков В. А. Физиология яровой пшеницы. М. : Колос, 1980. 207 с.
2. Красильников П. К. Методика полевого изучения подземных частей растений (с учетом специфики ресурсоисследовательских исследований). Л. : Наука, 1983. 208 с.
3. Тарановская М. П. Методы изучения корневых систем. М.: Сельхозгиз. 1957. 216 с.
4. Медведев И. Ф., Сиренко Ф. В., Ефимова В. И., Деревягин С. С. Динамика развития корневой системы яровой пшеницы в условиях активного проявления засух и различной обеспеченности элементами питания растений // Достижения науки и техники в АПК. 2013. № 3. С. 6–9.

Образец для цитирования:

Верин А. Ю., Медведев И. Ф., Бузueva А. С. Экологические особенности развития корневых систем растительных культур при различном уровне увлажнения // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 63–68. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-63-68>

Ecological Features of the Development of Rooted Systems of Vegetable Cultures at Different Level of Moisture

A. Y. Verin, I. F. Medvedev, A. S. Buzueva

Alexander Y. Verin, <https://orcid.org/0000-0001-6801-1812>, Agricultural Research Institute of South-East Region, Saratov 410010, Russia, prive_t@mail.ru

Ivan F. Medvedev, <https://orcid.org/0000-0002-7993-2411>, Agricultural Research Institute of South-East Region, Saratov 410010, Russia, medvedev-uv@yandex.ru

Anastasiya S. Buzueva, Agricultural Research Institute of South-East Region, Saratov 410010, Russia, Anastasiyabuzueva@mail.ru

The article presents the results of studying the dynamics of the formation of the root and above-ground mass of spring soft wheat, virgin and fallow cenoses under the conditions of 2012 and 2018. The dynamics of the placement of the root system of cultivated plants in the grain-pair crop rotation over the vegetation phases was revealed. It was shown that spring wheat forms the secondary root system during the growing season only in favorable meteorological conditions, mainly within the 0–50 cm layer (74%). In the absence of significant precipitation in the period from May to July, the drying out of the upper layer of soil causes the oppression and death of the spring wheat even in the presence of sufficient moisture and nutrients in the lower horizons. The deposit tends to the virgin soil on the uniformity of the development of the soil profile roots. For virgin lands, the

ratio of the mass of roots to the mass of the above-ground part is from 1.71 for a meter-thick layer of soil to 1.78 for a 1.5-meter-thick layer, for a deposit it is 0.96–1.03. For grain crops, the ratio of the mass of roots to the mass of the above-ground part is narrow – in the range of 0.22–0.27, which makes them extremely dependent on the ecological conditions of growth.

Keywords: root system, spring wheat, virgin soil, deposit.

References

1. Kumakov V. A. *Fiziologiya yarovoy pshenitsy* [Physiology of spring wheat]. Moscow, Kolos Publ., 1980. 207 p. (in Russian).
2. Krasilnikov P. K. *Metodika polevogo izucheniya podzemnykh chastey rasteniy (s uchetom spetsifiki resursovedcheskikh issledovaniy)* [The methodology of the field study of the underground parts of plants (taking into account the specifics of resource research)]. Leningrad, Nauka Publ., Leningr. otd-nie, 1983. 208 p. (in Russian).
3. Taranovskaya M. P. *Metody izucheniya kornevykh sistem* [Methods of studying root systems]. Moscow, Selkhozgiz Publ., 1957. 216 p. (in Russian).
4. Medvedev I. F., Sirenko F. V., Efimova V. I., Derevyagin S. S. The dynamics of the development of the root system of spring wheat under conditions of active manifestation of droughts and various supply of plant nutrients. *Achievements of Science and Technology in the Agricultural Sector*, 2013, no. 3, pp. 6–9 (in Russian).

Cite this article as:

Verin A. Y., Medvedev I. F., Buzueva A. S. Ecological Features of the Development of Rooted Systems of Vegetable Cultures at Different Level of Moisture. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 63–68 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-63-68>



УДК 595.76

Новый опыт применения ловушки Малеза в изучении фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) национального парка «Хвалынский» (Саратовская область)



А. С. Сажнев, В. В. Аникин

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

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

В статье описан опыт многолетнего применения ловушки Малеза (палаточной ловушки) за сезон 2018–2019 гг. на территории национального парка «Хвалынский» (Саратовская область). В этот период собрано 44 вида жесткокрылых, относящихся к 19 семействам. В качестве новых для фауны Саратовской области отмечено 6 видов: *Leiodes obesa* (Schmidt, 1841), *Philonthus concinnus* (Gravenhorst, 1802), *Mordellistena humeralis* (Linnaeus, 1758), *M. intersecta* Emery, 1876, *M. purpureonigrans* Ermisch, 1963 и *Scryptia fuscula* P. W. J. Müller, 1821. Наиболее богато в сборах сезона 2018–2019 гг. представлены семейства Mordellidae – 10 видов и Coccinellidae – 7 видов, что сочетается с общей тенденцией за все время исследования. В сборах 2018 и 2019 гг. доминировал *Dasytes obscurus* – 23,8 и 40,5% соответственно.

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-69-74>

В настоящей работе описан авторский опыт многолетнего применения ловушки Малеза (палаточной ловушки) [1] на очередном этапе инвентаризации колеоптерофауны национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) [2, 3]. В предыдущих исследованиях (2014–2016 гг.) при помощи этого метода удалось обнаружить 95 видов жесткокрылых, из которых 23 вида и 1 семейство оказались новыми для территории Саратовской области [2, 3]. Использование ловушки Малеза позволяет получать количественные данные для сравнительных фаунистических исследований [4, 5] различных групп насекомых, что актуально не только для фаунистических изысканий при изучении α - и β -разнообразия, но и для мониторинга численности основных групп насекомых. Ловушка Малеза не обладает достаточной селективностью (кроме размерности

при проникновении в контейнер с фиксирующей жидкостью), служит для пассивного отлова летающих насекомых активных в дневное и ночное время, однако она позволяет выявлять скрытноживущие виды, что немаловажно при исследовании фауны особо охраняемых природных территорий (ООПТ).

Материал и методы

Материал для настоящего сообщения собирался В. В. Аникиным в 2018–2019 гг. на севере Нижнего Поволжья: Саратовская область, Хвалынский район, 5 км 3 Хвалынска, национальный парк «Хвалынский», биологическая станция СГУ, дача купца Хренова, 52°29'26"N 48°02'75"E, $h = 302$ м. Для большей эффективности ловушку устанавливали в экотонной зоне на границе смешанного леса и опушки, ориентируя передний край с ловчим стаканом к свету на восток. В качестве фиксатора применяли этиловый спирт.

Всего же (с учетом полного времени исследования) сборами охвачены фенологически аналогичные периоды разных лет (табл. 1). В целом за 6 сезонов отработано 68 ловушко-суток.

Таблица 1 / Table 1

Время отбора проб и количество отработанных ловушко-суток по сезонам
Sampling time and number of trap days by seasons

Год / Year	Период / Period	Ловушко-сутки / Trap-day
2014	28.06–8.07, 21–23.08	15
2015	27.06–6.07	11
2016	4–14.07	11
2017	1–10.07	10
2018	1–11.07	11
2019	3–12.07	10

В работе использована система Coleoptera, принятая в палеарктическом каталоге [6–13], внутри семейств виды расположены в алфавитном порядке.

**Результаты и их обсуждение**

В ходе проведенных в 2018–2019 гг. исследований было собрано 163 экземпляра 44 видов жесткокрылых, относящихся к 19 семействам

(табл. 2). Виды, не отмеченные в исследованиях 2014–2017 гг. [2, 3], обозначены знаком «*», а новые для фауны Саратовской области – знаком «**».

Таблица 2 / Table 1

Список зарегистрированных видов с указанием их количества (N, экз.)
List of species and their number (N, specimens)

Таксон / Taxon	2018	2019
Leiodidae		
** <i>Leiodes obesa</i> (Schmidt, 1841)		1
Staphylinidae		
** <i>Philonthus concinnus</i> (Gravenhorst, 1802)	3	
Scarabaeidae		
* <i>Cetonia aurata</i> (Linnaeus, 1761)		1
Buprestidae		
* <i>Cylindromorphus filum</i> (Gyllenhal, 1817)	1	
Elateridae		
* <i>Agrypnus murinus</i> (Linnaeus, 1758)	1	
* <i>Melanotus brunnipes</i> (Germar, 1824)	1	1
Throscidae		
<i>Aulonothroscus brevicollis</i> (Bonvouloir, 1859)	1	
<i>Trixagus dermestoides</i> (Linnaeus, 1767)	1	7
Cantharidae		
<i>Malthodes crassicornis</i> (Maeklin, 1846)		1
Melyridae		
<i>Dasytes obscurus</i> Gyllenhal, 1813	20	32
Malachiidae		
<i>Apalochrus femoralis</i> Erichson, 1840	3	2
Nitidulidae		
* <i>Eपुरaea binotata</i> Reitter, 1872	1	1
* <i>Eपुरaea pallescens</i> (Stephens, 1835)		1
Erotylidae		
* <i>Triplax russica</i> (Linnaeus, 1758)		1
Coccinellidae		
* <i>Chilocorus bipustulatus</i> (Linnaeus, 1758)	1	
<i>Psyllobora vigintiduopunctata</i> (Linnaeus, 1758)	2	2
* <i>Scymnus apetzi</i> Mulsant, 1846		1
<i>Scymnus frontalis</i> (Fabricius, 1787)		2
* <i>Scymnus suturalis</i> Thunberg, 1795		1
<i>Stethorus punctillum</i> (Weise, 1891)	1	
<i>Vibidia duodecimguttata</i> (Poda, 1761)	1	
Семейство Mordellidae		
<i>Curtimorda bisignata</i> (Redtenbacher, 1849)		4
** <i>Mordellistena humeralis</i> (Linnaeus, 1758)	1	
** <i>Mordellistena intersecta</i> Emery, 1876	2	
<i>Mordellistena parvula</i> (Gyllenhal, 1827)	2	



Окончание табл. 1 / End of the table 1

Таксон / Taxon	2018	2019
<i>Mordellistena pumila</i> (Gyllenhal, 1810)	5	
** <i>Mordellistena purpureonigrans</i> Ermisch, 1963	4	
* <i>Mordellistena tarsata</i> Mulsant, 1856	4	
<i>Mordellistena variegata</i> (Fabricius, 1798)		1
<i>Tomoxia bucephala</i> Costa, 1854		3
* <i>Variimorda basalis</i> (Costa, 1854)	3	
Oedemeridae		
<i>Oedemera femorata</i> (Scopoli, 1763)	2	
Scaptiidae		
<i>Anaspis flava</i> (Linnaeus, 1758)	1	1
<i>Anaspis thoracica</i> (Linnaeus, 1758)	1	6
<i>Cyrtanaspis phalerata</i> (Germar, 1847)	1	1
** <i>Scaptia fuscata</i> P. W. J. Müller, 1821		
Tenebrionidae		
<i>Isomira murina</i> (Linnaeus, 1758)	1	
<i>Lagria hirta</i> (Linnaeus, 1758)	10	2
Cerambycidae		
<i>Rutpela maculata</i> (Poda, 1761)		1
Chrysomelidae		
<i>Phyllotreta atra</i> (Fabricius, 1775)	1	
<i>Phyllotreta vittula</i> (Redtenbacher, 1849)	3	1
Curculionidae		
* <i>Eusomus ovulum</i> Germar, 1824		1
* <i>Otiorhynchus fullo</i> (Schrank, 1781)	6	
* <i>Polydrusus inustus</i> Germar, 1824		3
Всего / Total:	84	79

Наиболее богато в сборах летнего сезона 2018–2019 гг. представлены семейства Mordellidae – 10 видов и Coccinellidae – 7 видов, что сочетается с общей тенденцией за все время исследования, где наиболее богатыми по количеству видам семействами стали Mordellidae – 15 видов, Coccinellidae – 13, Chrysomelidae – 12 и Cerambycidae – 9.

Доминантами как в сезон 2018–2019 гг., так и за все время исследований остались представители рода *Dasytes* (*Dasytes niger* и *Dasytes obscurus*), количество которых в сборах колебалось от 23,8 до 64,4%. В 2018–2019 гг. доминировал вид *Dasytes obscurus* – 23,8 и 40,5% соответственно.

Если проследить межгодовую динамику за все время исследования, то видно, что количество видов (*S*) в пересчете на 1 ловушко-сутки варьирует незначительно (в пределах 1,9–3,9 единицы), тогда

как численность (*N*) в разные годы изменяется в довольно существенных пределах (2,6–18,3) (рис. 1).

В качестве новых для фауны Саратовской области отмечены 6 видов: *Leiodes obesa*, *Philonthus concinnus*, *Mordellistena humeralis*, *M. intersecta*, *M. purpureonigrans* и *Scaptia fuscata*. Наиболее постоянными в сборах за все время исследований были *Dasytes obscurus* и *Apalochrus femoralis* (отмечены в 5 из 6 сезонов). Несмотря на то что ловушка Малеза в основном применяется для сбора летающих насекомых, в сборах 2018–2019 гг. обнаружены виды с неразвитыми крыльями, например *Eusomus ovulum* и *Otiorhynchus fullo*.

Заключение

Применение ловушки Малеза на модельном участке зарекомендовало себя как довольно эффективный метод при изучении локальной колеоптерофауны и мониторинге ее численности. При

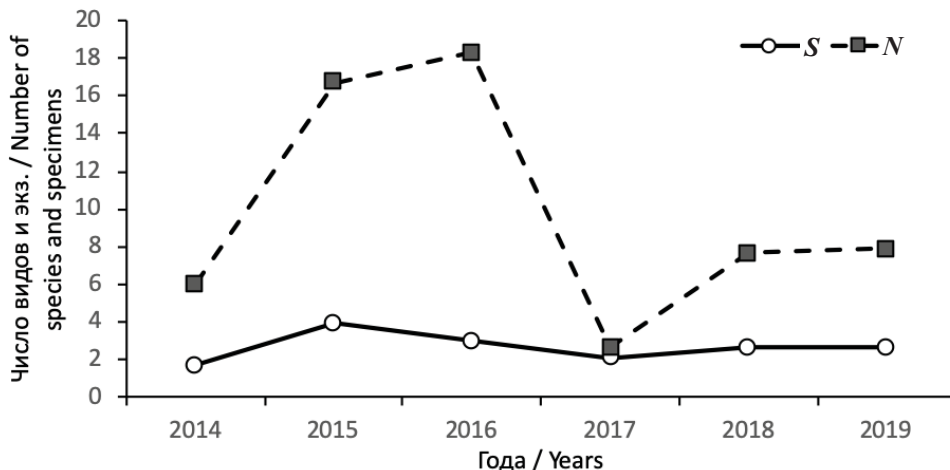


Рис. 1. Количество видов (S) и численность (N) жесткокрылых (в пересчете на 1 ловушко-сутки) за все время исследования (2014–2019 гг.)

Fig. 1. The number of species (S) and abundance (N) of beetles (in terms of 1 trap-day) for the entire study period (2014–2019)

этом зависимость числа видов (их накопление) от числа и объема выборок в течение времени (см. рис. 2) показывает, что перспективы использо-

вания ловушки на модельном участке имеются, а потенциал еще не раскрыт полностью (график стремится, но не выходит на «плато»).

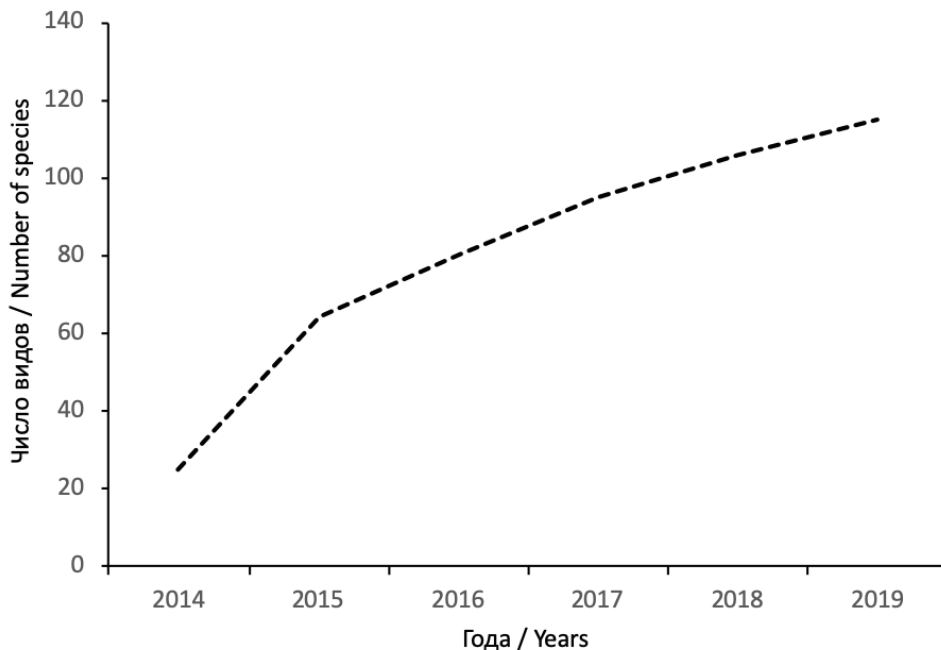


Рис. 2. Зависимость числа видов (их накопление) от числа выборок и сезонов

Fig. 2. Dependence of the number of species (their accumulation) on the number of samples and seasons

На наш взгляд, применение ловушки Малеза в разных типах зональных и интразональных биотопов региона, увеличение числа ловушек на единицу пространства (при изучении модельных участков), а также времени экспозиции позволят повысить эффективность метода.

Благодарности

Работа А. С. Сажнева выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (темы АААА-А18-118012690106-7 и АААА-А18-118012690105-0).



Список литературы

1. Malaise R. A new insect-trap // *Entomol. Tidskr.* 1937. Vol. 58. P. 148–160.
2. Сажнев А. С., Аникин В. В. Новые для территории Саратовской области виды жесткокрылых насекомых (Insecta: Coleoptera), собранные ловушкой Малеза // *Эверсманния*. 2017. Вып. 50. С. 6–7.
3. Сажнев А. С., Аникин В. В. Использование ловушки Малеза при изучении фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) на территории национального парка «Хвалынский» Саратовской области // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2018. Т. 18, вып. 1. С. 79–85. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-79-85
4. Bukowski B., Hanisch P. E., Tubaro P. L., Lijtmaer D. A. First results of the Global Malaise Trap Program in Argentina: strikingly high biodiversity in the southern extreme of the Atlantic Forest // *Genome*. 2015. Vol. 58. P. 202.
5. Geiger M. F., Moriniere J., Hausmann A., Haszprunar G., Wagele W., Hebert P. D. N., Rulik B. Testing the Global Malaise Trap Program – How well does the current barcode reference library identify flying insects in Germany? // *Biodiversity Data Journal*. 2016. Vol. 4. P. e10671. DOI: 10.3897/BDJ.4.e10671
6. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 4. Elateroidea – Derodontoidea – Bostrichoidea – Lymexyloidea – Cleroidea – Cucujoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2007. 935 p.
7. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 5. Tenebrionidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2008. 670 p.
8. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 6. Chrysomeloidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2010. 924 p.
9. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 7. Curculionidea I. / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Apollo Books, 2011. 373 p.
10. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 8. Curculionidea II / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2013. 700 p.
11. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2. Hydrophiloidea – Staphylinoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2015. 1702 p.
12. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 3. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea / eds. I. Löbl, A. Smetana. Stenstrup : Brill, 2016. 984 p.
13. Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata – Myxophaga – Adepaga. Revised and Updated Edition / eds. I. Löbl, D. Löbl. Stenstrup : Brill, 2017. 1443 p.

Образец для цитирования:

Сажнев А. С., Аникин В. В. Новый опыт применения ловушки Малеза в изучении фауны жесткокрылых (Insecta: Coleoptera) национального парка «Хвалынский» (Саратовская область) // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 69–74. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-69-74>

The New Experience Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of National Park «Khvalynsky» (Saratov Oblast)

A. S. Sazhnev, V. V. Anikin

Alexey S. Sazhnev, <https://orcid.org/0000-0002-0907-5194>, Papanin Institute for Biology of Inland Waters, Russian Academy of Sciences, Borok, Yaroslavl Province 152742, Russia, sazh@list.ru

Vasilii V. Anikin, <https://orcid.org/0000-0001-8575-5418>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, anikinvasiliv@mail.ru

The article describes the new experience of the long-term use of the Malaise trap (tent trap) for the season 2018–2019 on the territory of the National Park «Khvalynsky» (Saratov province). During this period, 44 species of beetles belonging to 19 families were recorded 6 species: *Leiodes obesa* (Schmidt, 1841), *Philonthus concinnus* (Gravenhorst, 1802), *Mordellistena humeralis* (Linnaeus, 1758), *M. intersecta* Emery, 1876, *M. purpureonigrans* Ermisch, 1963 and *Scrapta fuscata* P. W. J. Müller, 1821 were recorded in the fauna of Saratov oblast for the first time. The most numerous beetle families in the season 2018–2019 are Mordellidae – 10 species and Coccinellidae – 7, which are combined with the

general trend for the entire study period (2014–2019). *Dasytes obscurus* dominated (23.8 and 40.5%, respectively) in the period of 2018 and 2019 years.

Keywords: beetles, fauna, biodiversity, SPNR, Saratov province.

Acknowledgments: The research by A. S. Sazhnev was performed in the framework of the state assignment of the Ministry of Science and Higher Education of Russian Federation (themes AAAA-A18-118012690106-7 and AAAA-A18-118012690105-0).

References

1. Malaise R. A new insect-trap. *Entomol. Tidskr.*, 1937, vol. 58. pp. 148–160.
2. Sazhnev A. S., Anikin V. V. New species of beetles (Coleoptera) for the territory of the Saratov Province, collected by the Malaise trap. *Eversmannia*, 2017, vol. 50, pp. 6–7 (in Russian).
3. Sazhnev A. S., Anikin V. V. The Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) in the Territory of National Park «Khvalynsky» Saratov Province. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 1, pp. 79–85 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-79-85



4. Bukowski B., Hanisch P. E., Tubaro P. L., Lijtmaer D. A. First results of the Global Malaise Trap Program in Argentina: strikingly high biodiversity in the southern extreme of the Atlantic Forest. *Genome*, 2015, vol. 58. 202 p.
5. Geiger M. F., Moriniere J., Hausmann A., Haszprunar G., Wagele W., Hebert P. D. N., Rulik B. Testing the Global Malaise Trap Program – How well does the current barcode reference library identify flying insects in Germany? *Biodiversity Data Journal*, 2016, vol. 4, pp. e10671. DOI: 10.3897/BDJ.4.e10671
6. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 4. Elateroidea – Derodontoidea – Bostrichoidea – Lymexyloidea – Cleroidea – Cucujoidea*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Apollo Books, 2007. 935 p.
7. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 5. Tenebrionoidea*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Apollo Books, 2008. 670 p.
8. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 6. Chrysomeloidea I*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Apollo Books, 2010. 924 p.
9. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 7. Curculionoidea I*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Apollo Books, 2011. 373 p.
10. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 8. Curculionoidea II*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Brill, 2013. 700 p.
11. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 2. Hydrophiloidea – Staphylinoidea*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Brill, 2015. 1702 p.
12. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 3. Scarabaeoidea, Scirtoidea, Dascilloidea, Buprestoidea, Byrrhoidea*. I. Löbl, A. Smetana, eds. Stenstrup, Brill, 2016. 984 p.
13. *Catalogue of Palaearctic Coleoptera. Vol. 1. Archostemata – Myxophaga – Adephaga. Revised and Updated Edition*. I. Löbl, D. Löbl, eds. Stenstrup, Brill, 2017. 1443 p.

Cite this article as:

Sazhnev A. S., Anikin V. V. The New Experience Use of Malaise Trap for the Study of the Beetles Fauna (Insecta: Coleoptera) of National Park “Khvalynsky” (Saratov Oblast). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 69–74 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-69-74>



УДК 633.11.324:631.52

Хозяйственно-биологическая характеристика нового поколения сортов озимой пшеницы

Б. А. Дорохов, Н. М. Васильева



Дорохов Борис Алексеевич, кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник лаборатории селекции озимой пшеницы и тритикале, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Центрально-Черноземной полосы имени В. В. Докучаева, Каменная Степь, Воронежская область, niish1c@mail.ru

Васильева Наталья Михайловна, старший научный сотрудник лаборатории селекции озимой пшеницы и тритикале, Научно-исследовательский институт сельского хозяйства Центрально-Черноземной полосы имени В. В. Докучаева, Каменная Степь, Воронежская область, niish1c@mail.ru

Цель работы – сравнительная оценка хозяйственно-биологических характеристик (урожайность и элементы структуры урожая, зимостойкость, морфологическое строение стебля) нового поколения сортов озимой мягкой пшеницы. Исследования проведены в 2017–2019 гг. в условиях юго-востока Центрального Черноземья. Объект исследований – озимая пшеница, представленная сортами Степная 135, Базальт, Черноземка 115, Черноземка 130 и Базальт 2, созданными в разное время проведения селекционной работы. Место проведения исследований – питомник основного конкурсного сортоиспытания. Установлено, что сорта Черноземка 130 и Базальт 2 при средней урожайности 5,41 и 5,56 т/га соответственно превосходят ранее созданные на 0,45–1,90 т/га (или на 9,1–51,9%). Рост урожайности достигнут в первую очередь за счет увеличения элементов продуктивности колоса – числа и массы зерна в колосе, а также массы 1000 зерен. Зимостойкость сохраняется на уровне значений сортов старой селекции, что способствует успешной перезимовке в современных условиях, характеризующихся потеплением климата. По высоте растений новые сорта относятся к среднерослым с высокой устойчивостью к полеганию. Характеризуются более высокими адаптационными возможностями и могут способствовать стабилизации производства зерна.

Ключевые слова: озимая пшеница, сорт, урожайность, структура урожая, зимостойкость, морфология стебля.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-75-80>

Сортосмена – важная составляющая технологии возделывания озимой пшеницы, способствующая росту производства и заготовки зерна. В связи с этим создание новых сортов озимой пшеницы является актуальной научной проблемой, так как они должны не только обладать более высокой урожайностью, но и отвечать современным требованиям по устойчивости к биотическим и абиотическим стрессам, иметь экологическую адаптивность и технологическую адресность [1, 2].

Центральное Черноземье и Поволжье – соседние регионы, при этом Воронежская область, располагающаяся на юго-востоке Центрально-Черноземной зоны (ЦЧЗ), граничит с Саратовской и Волгоградской областями. Близость агроэкологических зон обуславливает взаимное использование сортов озимой пшеницы, созданных в регионах. Одним из первых селекционных сортов, получивших распространение в Поволжье и ЦЧЗ, стал Гостианум 237, созданный в начале XX в. на Саратовской станции. Этот, а также ряд других сортов внесли весомый вклад в расширение производственных площадей посевов культуры в указанных регионах и на Дону. Впоследствии сорт Степная 135, полученный отбором из Гостианум 237, возделывался в Воронежской и ряде областей Поволжья. Отмеченные сорта обеспечили в 30–50-е гг. прошлого века необходимый на тот период времени уровень защиты посевов от негативного воздействия прежде всего абиотических факторов внешней среды [3–5].

Помимо распространения в производстве, генофонд Поволжья широко использовался в селекционных программах как Научно-исследовательского института сельского хозяйства Центрально-Черноземной полосы (НИИСХ ЦЧП), так и других научных учреждений [6, 7]. В свою очередь, селекционный материал из НИИСХ ЦЧП и других регионов стал неотъемлемой частью генофонда сортов Поволжья [8–10]. Проводимая селекционная работа, а также отмечаемое изменение климата способствовали росту в Поволжье посевных площадей культуры, занятых сортами из соседних регионов, в том числе из Воронежской области.

С 2019 г. в Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию по Среднему Поволжью (7-й регион), включены сорта Черноземка 130 и Базальт 2, созданные в НИИСХ ЦЧП имени В. В. Докучаева.

По данным Государственного сортоиспытания, средняя урожайность Черноземки 130 за годы изучения составила: в Мордовии – 41,1 ц/га (прибавка к среднему стандарту +1,9 ц/га), в Ульяновской области – 45,5 ц/га (+2,6 ц/га соответственно). Максимальную урожайность, 76,4 ц/га, получили в Ульяновской области



в 2017 г. Зимостойкость сорта выше средней – повышенная, засухоустойчивость на уровне сортов Бирюза, Казанская 560. Высота растений варьировала от 78 до 107 см. Сорт устойчив к полеганию, в год проявления признака превышает стандарты Фотинью и Казанскую 560 на 1,0–1,5 балла. По хлебопекарным качествам относится к ценным пшеницам. Умеренно устойчив к мучнистой росе.

Средняя урожайность сорта Базальт 2 за годы изучения в регионе Среднего Поволжья составила 42,8 ц/га. В Республике Татарстан при урожайности 47,5 ц/га новый сорт превысил стандарт Казанскую 560 на 4,6 ц/га. Максимальная урожайность 73,1 ц/га получена на сортоучастках Ульяновской области в 2017 г. Как и у Черноземки 130, зимостойкость сорта оценивается как выше средней – повышенная, засухоустойчивость – на уровне стандартов Бирюза, Фотинья. Высота растений варьировала от 76 до 104 см. Сорт устойчив к полеганию, в год проявления признака превышает стандарты на 0,9–1,5 балла. Умеренно устойчив к твердой головне [11].

Цель настоящей работы – оценить хозяйственно-биологические характеристики новых сортов озимой пшеницы в сравнении с другими, полученными в разные годы проведения селекционной работы в НИИСХ ЦЧП.

Материал и методы исследований

Исследования проведены в 2017–2019 гг. в условиях юго-востока Центрального Черноземья. В качестве исходного материала использовали несколько поколений сортов, созданных в процессе селекционной работы. Среди них Степная 135 (сорт районирован в 1948 г.), Базальт (в Государственном реестре селекционных до-

стижений с 1993 г.), Черноземка 115 (в реестре с 2009 г.), а также Базальт 2 и Черноземка 130 (в реестре с 2019 г.).

Полевые опыты закладывали в селекционном севообороте. Предшественник – черный пар. Удобрения вносили перед посевом (нитрофоска из расчета 200 кг в ф.в. на га) и ранней весной в виде подкормки (селитра из расчета 100 кг в ф.в. на га). Учетная площадь делянок 25 м², повторность 4–6-кратная, норма высева – 5 млн всхожих зерен на га. Уборка – комбайном «Сампо-130». Перезимовку растений и элементы структуры урожая определяли с пробных площадок (метровок), расположенных на делянках по диагонали. Общая площадь посева, с которой проводили соответствующие анализы на делянке каждого повторения, составила 1 м². Статистическую обработку данных проводили по Б. А. Доспехову [12].

Метеорологические условия за годы исследований в весенне-летний период вегетации (фазы «весеннее кушение – полная спелость») были различны (табл. 1).

Наиболее благоприятными оказались условия 2017 г., что подтверждается соответствующими гидротермическими коэффициентами (ГТК). Их значения были больше или равны 1 на протяжении апреля, мая и июня, что охватывает период развития растений от фазы весеннего кушения до фазы молочной спелости. Май и июнь в 2019 и особенно в 2018 г. были неблагоприятными. Фазы развития растений от начала выхода в трубку до начала восковой спелости проходили в эти годы в засушливых (острозасушливых в 2018 г.) условиях, что негативно отразилось на формировании продуктивности и элементов структуры урожая.

Таблица 1 / Table 1

Температура воздуха и количество осадков за время весенне-летней вегетации (Каменная Степь, 2017–2019 гг.)
Air temperature and rainfall over time spring-summer vegetation (Kamennaya Steppe, 2017–2019)

Год / Year	Апрель / April			Май / May			Июнь / June			Июль / July		
	з* / i*	%**	ГТК / НТС	з* / i*	%**	ГТК / НТС	з* / i*	%**	ГТК / НТС	з* / i*	%**	ГТК / НТС
Температура воздуха, °С / Air temperature, °С												
2017	8,0	105	–	13,3	89	–	17,2	94	–	21,0	106	–
2018	8,5	112	–	18,2	121	–	19,1	104	–	22,4	113	–
2019	9,9	130	–	17,1	114	–	22,2	121	–	19,4	98	–
Осадки, мм / Precipitation, mm												
2017	32,8	96	2,4	48,5	110	1,3	50,0	89	1,0	53,5	96	0,8
2018	58,5	172	3,7	19,2	44	0,3	3,1	6	0,1	135	241	2,0
2019	18,1	53	0,9	40,3	92	0,8	34,2	61	0,5	108	193	1,8

Примечание. * – значение показателя; ** – процент от нормы; ГТК – гидротермический коэффициент.

Notes. * – indicator value; ** – percentage of the norm; НТС – hydrothermal coefficient.



Результаты и их обсуждение

Сорт Черноземка 130 создан в результате длительной селекционной работы, за время которой было проведено 9 скрещиваний с использованием 11 сортов, 6 селекционных линий, 2 гибридных популяций F_1 , а также пыльцы вида *Agropyron cristatum*, которая использовалась в качестве ментора.

Базальт 2 является потомком сорта Базальт и получен от скрещивания последнего с сортом Ника Кубани. Следует отметить, что исходный сорт Базальт возделывается на Среднем Поволжье с середины 90-х гг. прошлого века по настоящее время.

По биологическому типу развития Черноземка 130 и Базальт 2 относятся к сортам универ-

сального типа и рекомендуются для возделывания по широкому кругу предшественников как с применением удобрений, так и без.

Данные ретроспективного анализа, проведенного нами, свидетельствуют об эффективности селекционной работы по улучшению ряда хозяйственных характеристик.

С каждым поколением новых сортов значительно растет продуктивность (табл. 2). Так, урожайность сорта Базальт стала выше в сравнении со Степной 135 на 0,58 т/га (или на 15,8%). Черноземка 115 превысила Базальт и Степную 135 на 0,72–1,30 т/га (или на 17,0–35,5%), а Черноземка 130 и Базальт 2 превзошли предшествующие сорта на 0,451,90 т/га (или на 9,1–51,9%).

Таблица 2 / Table 2

Хозяйственно-биологическая характеристика сортов (2017–2019 гг.)
Economic-biological characteristics of varieties (2017–2019)

Сорт / Sort	Урожайность, т/га / Productivity, t/ha	Зимо-стойкость, % / Winter-tolerance, %	Число, шт. /		Масса, г /	
			колосьев на 1 м ² / ears per 1 m ² , pcs.	зерен в колосе / grains in an ear, pcs.	зерна с колоса / grains from an ear, g	1000 зерен / 1000 grains, g
Степная 135 / Stepnaya 135	3,66	87,6	395,8	35,6	1,41	37,3
Базальт / Bazal't	4,24	83,5	304,4	37,3	1,80	45,3
Черноземка 115 / Chernozemka 115	4,96	75,6	393,5	37,7	1,59	39,5
Черноземка 130 / Chernozemka 130	5,41	83,1	399,5	35,9	1,63	43,4
Базальт 2 / Bazal't 2	5,56	84,2	387,8	38,2	1,82	46,1
НСР _{0,95} / SSD _{0,95}	0,51	7,5	57,4	5,1	0,32	4,7

Общим трендом является рост элементов продуктивности колоса – увеличивается количество зерен, а также показатели массы зерна с колоса и массы 1000 зерен. При этом рост показателей характеризуется разной степенью увеличения, имеет внутрисортную взаимозависимость элементов продуктивности и определяется генотипическими особенностями сортов. Наиболее сильное увеличение отмеченных показателей произошло у сорта Базальт 2, который и стал лучшим за годы исследований по урожайности.

Изменения в показателях числа колосьев на единицу площади не произошло, а имеющиеся отклонения носят характер сортовых различий. Например, у Базальта продуктивный стеблестой оказался ниже всех, но при этом сорт обладает крупным по массе колосом и зерном (высокие показатели массы зерна с колоса и массы 1000 зерен). Различия же в числе колосьев у сортов Степная 135, Черноземка 115, Черноземка 130 и Базальт 2 статистически не подтверждаются.

Важная характеристика хозяйственной полезности – зимостойкость. В нашем опыте она оценивалась в полевых условиях по проценту перезимовавших растений. Лучшим по данному показателю стал сорт старой селекции Степная 135, средняя перезимовка растений которого составила 87,6%. У остальных этот показатель оказался немного ниже. Однако отмечаемая разница в значениях невелика (всего 3,3–4,8%) и не превышает НСР_{0,95} ($\pm 7,5\%$) для данных значений. Поэтому можно сделать вывод, что размах варьирования зимостойкости у анализируемых сортов находится в пределах ошибки опыта. Но есть и исключение. Перезимовка растений у Черноземки 115 (75,6%) оказалась значительно ниже, чем у остальных. Однако меньшие значения перезимовки не повлекли за собой снижения продуктивного стеблестоя, что свидетельствует о высоких компенсационных возможностях растений у этого сорта.



Анализ изменения климата на юго-востоке ЦЧЗ приводит к выводу о том, что в настоящее время наблюдаются тенденции к повышению температуры воздуха и увеличению количества осадков в период прекращения активной вегетации. Такие изменения создают более благоприятные условия для перезимовки растений озимой пшеницы в регионе в сравнении с началом и серединой прошлого века. Однако опасность гибели растений в ходе перезимовки сохраняется. При этом большую угрозу стали представлять резкие перепады температур в процессе поздней вегетации, а также выпревание и поражение снежной плесенью

в течение зимы и ранней весной. Воздействие же вымерзания и ледяной корки, которые в середине прошлого века считались главными причинами гибели растений в период перезимовки [13], не исчезло, но его негативное влияние ослабло.

Высота растений всех современных сортов стала меньше в сравнении со Степной 135 на 24,1–26,3 см (или на 19,3–21,1%), которая по этому показателю является высокорослой (табл. 3). Разница же по высоте между современными сортами оказалась небольшой (всего 2,2 см при НСР_{0,95} в ±7,1 см), что позволяет отнести их к одной группе среднерослых сортов.

Таблица 3 / Table 3

Морфологическое строение стебля (2017–2019 гг.)
Morphological structure of the stem (2017–2019)

Сорт / Sort	Высота растений, см / Plant height, cm	Колосоносное междоузлие / Spike internode		Второе междоузлие / Second internode		
		длина, см / length, cm	диаметр, мм / diameter, mm	длина, см / length, cm	диаметр, мм / diameter, mm	толщина стенки соломины мм / straw wall thickness, mm
Степная 135 / Степная 135	124,9	43,1	2,37	7,7	2,70	0,17
Базальт / Bazal't	98,6	36,3	2,74	7,1	2,98	0,17
Черноземка 115 / Черноземка 115	100,8	37,3	2,55	7,0	2,79	0,16
Черноземка 130 / Черноземка 130	99,7	34,2	2,60	7,2	2,88	0,16
Базальт 2 / Bazal't 2	100,7	35,4	2,69	7,4	2,90	0,17
НСР _{0,95} / SSD _{0,95}	7,1	5,3	0,14	1,1	0,12	0,02

Снижение общей высоты растений произошло за счет сокращения длины междоузлий. Наибольшему сокращению подверглось колосоносное междоузлие. В сравнении со Степной 135 оно уменьшилось на 5,8–8,9 см (или на 13,5–20,6%). Длина второго междоузлия сократилась на значительно меньшую величину, всего на 0,3–0,7 см (или 3,9–9,1%). Среди современных сортов варьирование длины обоих междоузлий не вышло за пределы НСР_{0,95}, что не дает оснований для выводов о существенности различий между показателями.

Одновременно с укорочением стебля изменился и его диаметр, который увеличился. Диаметр колосоносного междоузлия у современных сортов составил 2,55–2,74 мм, а второго – 2,79–2,98 мм, что на 0,18–0,37 и 0,09–0,28 мм (или на 7,6–15,6% и на 3,3–10,4% соответственно) больше, чем у Степной 135. Крупным стеблем выделяется Базальт, диаметр которого оказался больше у всех сортов в опыте.

Немного, в пределах значений НСР_{0,95}, уступают ему Черноземка 130 и Базальт 2.

Наряду с измерениями высоты и диаметра стебля оценили и устойчивость растений против полегания. У Степной 135 она слабая. Средняя оценка за 3 года изучения этого показателя составила всего 2,8 балла (по 5-балльной шкале). Напротив, все современные сорта с оценками в 4,8–5,0 баллов характеризуются высокой устойчивостью. На основании данных проведенного анализа можно утверждать, что основой высокой устойчивости против полегания современных сортов является более короткий с увеличенным диаметром стебель. При этом необходимо отметить, что толщина стенки соломины осталась неизменной.

Данные проведенного, а также предшествующего [14] анализа позволяют сделать следующие выводы. Урожайность новых сортов озимой пшеницы Черноземка 130 и Базальт 2 существенно, на 0,45–1,90 т/га (или на 9,1–51,9%),



выше, чем у ранее созданных. Рост урожайности достигается за счет увеличения таких элементов продуктивности, как число и масса зерна с колоса, а также крупности зерна (масса 1000 зерен). Зимостойкость сохраняется на уровне значений сортов старой селекции, что способствует успешной перезимовке в современных условиях, характеризующихся потеплением климата. По высоте растений новые сорта относятся к среднерослым с высокой устойчивостью к полеганию. При этом они характеризуются более высокими адаптационными возможностями и могут способствовать стабилизации производства зерна.

Список литературы

1. Жученко А. А. Адаптивное растениеводство (эколого-генетические основы). Теория и практика : в 3 т. М. : Агрорус, 2009. Т. 3. 960 с.
2. Романенко А. А., Беспалова Л. А., Кудряшов И. Н., Аблова И. Б. Новая сортовая политика и сортовая агротехника озимой пшеницы. Краснодар : ЭДВИ, 2005. 234 с.
3. Бородин Н. И. Озимая пшеница на Дону // Озимая пшеница. М. : Гос. изд-во с/х лит., 1957. С. 488–509.
4. Мейстер Г. К. Проблема селекции озимой пшеницы. Отдельный оттиск статьи из журнала «Нижнее Поволжье». Саратов, 1928. № 9. 15 с.
5. Подгорный П. И. Озимая пшеница в Воронежской области. Воронеж : Воронеж. обл. книгоизд-во, 1948. 87 с.
6. Дорохов Б. А. Генофонд Поволжья в селекции озимой пшеницы на юго-востоке ЦЧЗ // Вестник Ульяновской гос. сельскохозяйств. академии. 2018. № 2. С. 54–58.
7. Рабинович С. В. Современные сорта пшеницы и их родословные. Киев : Урожай, 1972. 327 с.
8. Иванников В. Ф., Медведев А. М. Ценный исходный материал для селекции озимой пшеницы в Поволжье // Вопросы растениеводства в условиях Среднего Заволжья. Известия Куйбышевского СХИ. 1971. Т. 29, вып. 1. С. 15–23.
9. Сорта и перспективные линии мягкой и твердой пшеницы селекционеров Поволжья / под ред. В. Ф. Дорофеева, Ю. Д. Козлова // ВИР. Каталог мировой коллекции. 1979. Вып. 271. 87 с.
10. Масловская Э. Н., Прянишников А. И., Романова Л. Н., Заворотина А. Д., Ляцева С. В., Дорогобед А. А. Результаты и направления селекции озимой пшеницы // Проблемы и пути преодоления засухи в Поволжье. Научные труды : в 2 ч. Саратов, 2000. Ч. 1. С. 74–85.
11. Характеристики сортов растений, впервые включённых в 2019 году в Государственный реестр селекционных достижений, допущенных к использованию: официальное издание. М. : ФГБНУ «Росинформагротех», 2019. 458 с.
12. Доспехов Б. А. Методика полевого опыта с основами статистической обработки результатов исследований. 5-е изд., перераб. и доп. М. : Агропромиздат, 1985. 351 с.
13. Николаева Т. С. Озимая пшеница // Пропашная система земледелия. Центрально-Черноземная зона / ред. И. А. Скачков. М. : Россельхозиздат, 1964. С. 207–223.
14. Дорохов Б. А., Васильева Н. М. Пластичность и стабильность сортов озимой пшеницы по урожайности и качеству зерна // Достижения науки и техники АПК. 2017. Т. 31, № 11. С. 39–42.

Образец для цитирования:

Дорохов Б. А., Васильева Н. М. Хозяйственно-биологическая характеристика нового поколения сортов озимой пшеницы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 75–80. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-75-80>

Economic and Biological Characteristics of the New Generation of Winter Wheat Varieties

B. A. Dorokhov, N. M. Vasilyeva

Boris A. Dorokhov, Research Institute of Agriculture of the Central Chernozem Zone name after V. V. Dokuchaev, 21 pos. 2 section of the Institute Dokuchaeva, 5 block, Kamennaya Steppe, Voronezh Region 397463, Russia, niish1c@mail.ru

Nataliya M. Vasilyeva, Research Institute of Agriculture of the Central Chernozem Zone name after V. V. Dokuchaev, 21 pos. 2 section of the Institute Dokuchaeva, 5 block, Kamennaya Steppe, Voronezh Region 397463, Russia, niish1c@mail.ru

The aim of the work is a comparative assessment of economic and biological characteristics (yield and crop structure elements,

winter hardiness, morphological structure of the stem) of the new generation of winter soft wheat varieties. The studies were conducted in 2017–2019 in the conditions of the South-East of the Central black earth region. The object of research is winter wheat, represented by varieties Steppe 135, Basalt, Chernozem 115, Chernozem 130 and Basalt 2, created at different times of selection work. The place of research is the nursery of the main competitive variety testing. It was found that the varieties Chernozemka 130 and Basalt 2, with an average yield of 5.41 and 5.56 t/ha, respectively, exceed the previously created by 0.45–1.90 t/ha (or 9.1–51.9 %). Yield growth is achieved firstly by increasing the productivity of the ear – the number and weight of grain in the ear, as well as the weight of 1000 grains. Winter hardiness is maintained at the level of values of the old breeding varieties, which contributes to successful overwintering in modern conditions characterized by climate warming. In terms of plant height, the new varieties are medium-sized with high resistance



to lodging. They are characterized by higher adaptive capabilities and can contribute to the stabilization of grain production.

Keywords: winter wheat, variety, yield, crop structure, winter hardiness, stem morphology.

References

1. Zhuchenko A. A. *Adaptivnoe rastenievodstvo (ecologo-geneticheskie osnovy). Teoriya i praktika: v 3 t.* [Adaptive plant growing (ecological and genetic fundamentals). Theory and practice: in 3 vols.]. Moscow, Agrorus Publ., 2009, vol. 3. 960 p. (in Russian).
2. Romanenko A. A., Bespalova L. A., Kudryashov I. N., Ablova I. B. *Novaya sortovaya politika i sortovaya agrotekhnika ozimoi pshenitsy* [New varietal policy and varietal agrotechnics of winter wheat]. Krasnodar, EDVI Publ., 2005. 234 p. (in Russian).
3. Borodin N. I. Ozimaya pshenitsa na Donu [Winter wheat on the Don]. In: *Ozimaya pshenitsa* [Winter wheat]. Moscow, Gosudarstvennoe izdatel'stvo sel'skokhozyaistvennoi literatury, 1957, pp. 488–509 (in Russian).
4. Meister G. K. *Problema seleksii ozimoi pshenitsy. Nizhnee Povolzh'e. Otdel'nyy ottisk* [The problem of selection of winter wheat. Separate print of the article from the magazine "Lower Volga region"], Saratov, 1928, no. 9. 15 p. (in Russian).
5. Podgorny P. I. *Ozimaya pshenitsa v Voronezhskoi oblasti* [Winter wheat in the Voronezh region]. Voronezh, Voronezhskoe oblastnoe knigoizdatel'stvo, 1948. 87 p. (in Russian).
6. Dorokhov B. A. Gene Pool of the Volga region in the selection of winter wheat in the South-East of the Central district. *Bulletin of the Ulyanovsk State Agricultural Academy*, 2018, no. 2, pp. 54–58 (in Russian).
7. Rabinovich S. V. *Sovremennye sorta pshenitsy i ikh rodoslovnye* [Modern wheat varieties and their pedigrees]. Kiev, Urozhai Publ., 1972. 327 p.
8. Ivannikov V. F., Medvedev A. M. Valuable source material for breeding winter wheat in the Volga region. Issues of crop production in the Middle Volga region. *Proceedings of the Kuibyshev Agricultural Institute*, 1971, vol. 29, iss. 1, pp. 15–23 (in Russian).
9. Eds. V. F. Dorofeev, Yu. D. Kozlov. Varieties and promising lines of soft and durum wheat breeders of the Volga region. *VIR. Catalogue of the World Collection*. Leningrad, 1979, iss. 271. 87 p. (in Russian).
10. Maslovskaya E. N., Pryanishnikov A. I., Romanova L. N., Zavorotina A. D., Lyashcheva S. V., Dorogobed A. A. Rezul'taty i napravleniya seleksii ozimoi pshenitsy [Results and directions of winter wheat breeding]. In: *Problemy i puti preodoleniya zasukhi v Povolzh'e. Nauchnye Trudy: v 2 ch.* [Problems and ways of overcoming drought in the Volga region. Proceedings in 2 parts]. Saratov, 2000, part 1, pp. 74–85 (in Russian).
11. *Kharakteristiki sortov rastenii, v pervyye vkhlyuchyonnykh v 2019 godu v Gosudarstvennyy reestr seleksionnykh dostizhenii, dopushchennykh k ispol'zovaniyu* [Characteristics of plant varieties included in Public Register of Breeding Achievements in 2018 for the first time and approved for use: official publication]. Moscow, FGBNU "Rosinformagrotekh" Publ., 2019. 458 p. (in Russian).
12. Dospikhov B. A. *Metodika polevogo opyta s osnovami statisticheskoi obrabotki rezul'tatov issledovaniy*. 5-e izd., pererab. i dop. [Methodology of field experience with the basics of statistical processing of research results. 5th ed. additional.]. Moscow, Agropromizdat Publ., 1985. 351 p. (in Russian).
13. Nikolaeva T. S. Ozimaya pshenitsa [Winter wheat]. In: *Propashnaya sistema zemledeliya. Tsentral'no-Chernozyomnaya zona* [Tilled system of agriculture. Central black earth zone]. I. A. Skachkov, ed. Moscow, Rosselkhozizdat Publ., 1964, pp. 207–223 (in Russian).
14. Dorokhov B. A., Vasilyeva N. M. Plasticity and stability of winter wheat varieties in terms of yield and grain quality. *Achievements of Science and Technology of Agriculture*, 2017, vol. 31, no. 11, pp. 39–42 (in Russian).

Cite this article as:

Dorokhov B. A., Vasilyeva N. M. Economic and Biological Characteristics of the New Generation of Winter Wheat Varieties. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 75–80 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-75-80>



УДК 581.3

Эмбриологические особенности бобовника анагировидного (*Laburnum anagyroides* Medik.)

С. Н. Тимофеева, О. И. Юдакова

Тимофеева Светлана Николаевна, ведущий биолог лаборатории биотехнологии и репродуктивной биологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, timofeevasn@mail.ru

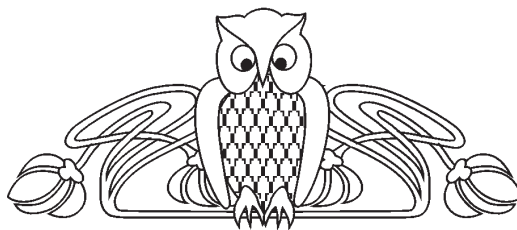
Юдакова Ольга Ивановна, доктор биологических наук, заведующий кафедрой генетики, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yudakovaoi66@gmail.com

Laburnum anagyroides Medik. (Leguminosae) – перспективное декоративное древесное растение родом из Средиземноморья. При интродукции в Нижнем Поволжье характеризуется следующими показателями семенного размножения: потенциальная семенная продуктивность – $5,24 \pm 0,08$ семязачатков на 1 завязь, реальная семенная продуктивность – $1,53 \pm 0,05$ семян на 1 плод, коэффициент эффективности репродукции – 29,2%. Семена быстро переходят в состояние глубокого физического покоя, из которого не могут самостоятельно выйти весной. Низкая всхожесть интактных семян не превышает 10%, что является одной из причин отсутствия самосева.

Ключевые слова: пыльца, зародышевые мешки, семенная продуктивность, физический покой семян, *Laburnum anagyroides*.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-81-84>

Интродукция является одним из способов увеличения разнообразия пищевых, лекарственных и декоративных растений. Ее успешность определяется совокупностью многих факторов, в том числе и эффективностью репродуктивной системы растения в новых эколого-климатических условиях. К числу видов, сложности с естественным размножением которых препятствуют их широкому практическому использованию, относится бобовник анагировидный (*Laburnum anagyroides* Medik., Leguminosae) – средиземноморское высоко декоративное и лекарственное древесное растение [1, 2]. В России его выращивают на Кавказе и в Крыму с XVIII в., но в более северных регионах он до сих пор представлен лишь единичными экземплярами в ботанических садах. Дело в том, что искусственное вегетативное размножение *L. anagyroides* неэффективно, а в районах, эколого-климатические условия которых отличаются от его естественного ареала, он не размножается самосевом и не образует корневой поросли [3]. Для выявления причин, осложняющих семенное размножение *L. anagi-*



roides при интродукции в Нижнем Поволжье, был проведен цитозембриологический анализ растений и изучены процессы прорастания семян в лабораторных условиях.

Материал и методы исследования

Объектом исследования послужили растения *L. anagyroides*, произрастающие в дендрарии УНЦ «Ботанический сад» СГУ имени Н. Г. Чернышевского ($51^{\circ}32'$ с. ш., $46^{\circ}00'$ в. д.). Соцветия фиксировали ацетоалкоголем (3 : 1) темпорально каждые 2 сут., начиная с образования бутонов длиной 2 мм и заканчивая увяданием цветков. Структуру пыльцевых зерен и семязачатков исследовали на препаратах, приготовленных методом просветления растительных тканей [4]. Степень дефектности пыльцы (СДП) определяли как отношение дефектных пыльцевых зерен к общему количеству исследованных. Препараты анализировали с помощью фазово-контрастного микроскопа «AxioStar Plus» (С. Zeiss, Германия). Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием программ Microsoft Office Excel 2010.

Результаты и их обсуждение

Цветение *L. anagyroides* в условиях Нижнего Поволжья начинается в третьей декаде мая при устойчивом переходе среднесуточных температур через $+15^{\circ}$ С и продолжается около 3 недель. Цветки длиной $15,32 \pm 0,18$ мм и шириной $14,87 \pm 0,20$ мм распускаются в соцветиях преимущественно акропетально.

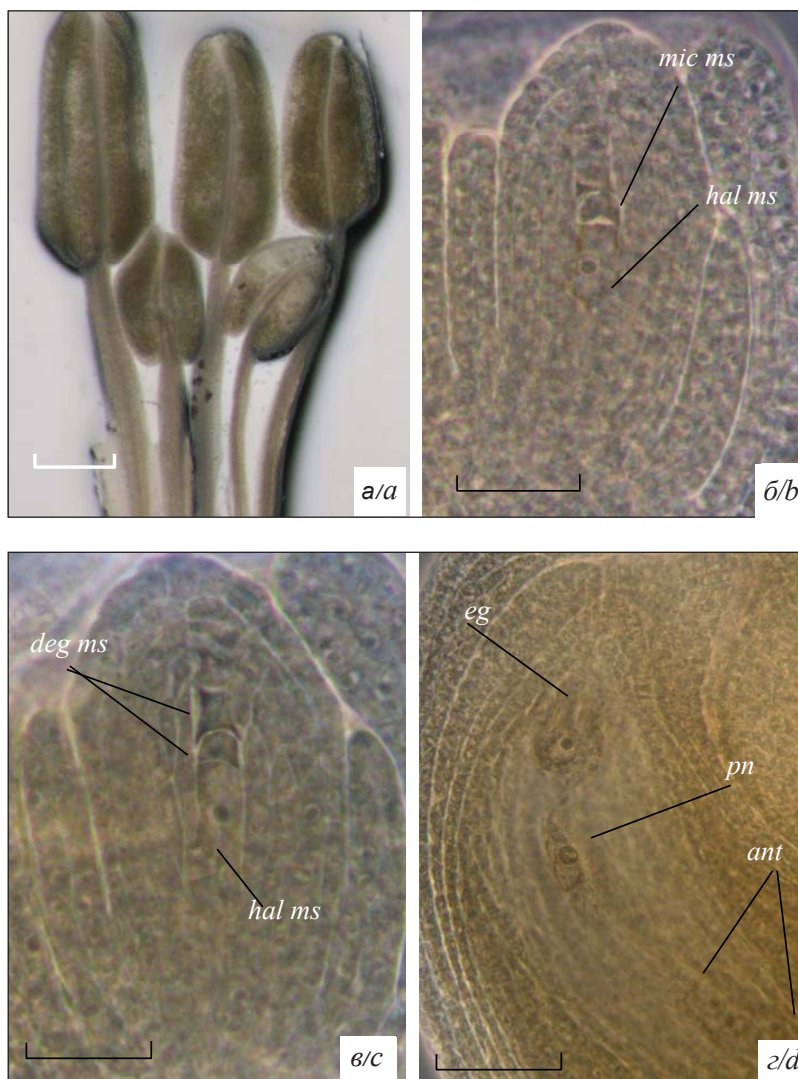
Андроцей состоит из 10 сросшихся тычинок двух типов, которые чередуются друг с другом: 1) с длинной тычиночной нитью и крупным пыльником; 2) с короткой тычиночной нитью и небольшим пыльником (рисунок, а). Пыльцевые зерна трехпоровые, округлой формы, диаметром $24,1 \pm 1,5$ мкм. Качество пыльцы высокое, средняя СДП растений – 15,4%. В одной завязи формируется в среднем $5,2 \pm 0,1$ кампилотропного семязачатка. Соотношение количества пыльцевых зерен и количества семязачатков (*P/O ratio*) составляет 1440, что характерно для факультативных аллогамов [5]. Семязачатки



красинуцеллятные с толстостенным массивным нуцеллусом. В семязачатках закладывается единственная археспориальная клетка, в результате переклиналиного деления которой образуются мегаспороцит и кроющая (париетальная) клетка, которая дегенерирует.

Данные о типе развития мегагаметофита у *L. anagyroides* противоречивы. L. Guignard [6] причислил *L. anagyroides* к видам с Polygonum-типом развития зародышевого мешка, отмечая,

что для него характерно формирование не тетрад, а триад мегаспор. Позднее D. H. Jr. Rembert [6] описал зародышевый мешок *L. anagyroides* как биспорический, двумитозный, биполярный (Allium-тип). В ходе проведенного нами анализа на стадии спорогенеза были обнаружены диады мегаспор с дегенерирующей микропилярной клеткой (см. рисунок, б) и триады с функциональной халазальной клеткой и двумя дегенерирующими микропилярными клетками



Генеративные структуры и органы *L. anagyroides*: а – тычинки; б – диада мегаспор с дегенерирующей микропилярной клеткой (*mic ms*) и функциональной халазальной (*hal ms*); в – триада мегаспор с двумя дегенерировавшими клетками (*deg ms*); г – зрелый зародышевый мешок (*eg* – яйцеклетка, *pn* – полярные ядра, *ant* – антиподы). Масштабная линейка: а – 1 мм; б–г – 50 мкм

Generative structures and organs of *L. anagyroides*: а – stamens; б – dyad of megaspores with a degenerated micropilar cell (*mic ms*) and functional chalazal cell (*hal ms*); в – triad of megaspores with two degenerated cells (*deg ms*); д – mature embryo sac (*eg* – egg cell, *pn* – polar nuclei, *ant* – antipodes). Scale bar: а – 1 mm; б–д – 50 μm



(см. рисунок, в). Их наличие указывает на моноспорический тип развития зародышевого мешка, а биполярность и восьмиядерность зрелых мегаспорофитов (см. рисунок, з) – на Polygonum-тип. Следует отметить, что образование вместо тетрады триад мегаспор характерно для видов рода *Cytisus*, к которому ранее относили *L. anagyroides* [7]. У *Cytisus multiflorus* и *C. striatus*, так же как и у *L. anagyroides*, микропилярная клетка диады мегаспор не делится и дегенерирует, второе деление мейоза происходит только в халазальной клетке диады и завершается образованием двух изолированных клеток.

Зрелый зародышевый мешок *L. anagyroides* биполярный, восьмиядерный, семиклеточный (см. рисунок, з). В микропилярной части зародышевого мешка располагается яйцевой аппарат, состоящий из яйцеклетки и двух синергид, в халазальной части – три одноядерные антиподы. Полярные ядра до оплодотворения не сливаются. Зародыш и эндосперм развиваются в результате оплодотворения. Эндоспермогенез нуклеарного типа.

Мегагаметофитов аномального строения, нарушений эмбрио- и эндоспермогенеза, а также эмбриологических признаков апомиксиса не зарегистрировано. Вместе с тем в семязачатках отцветающих соцветий, наряду с зародышевыми мешками, которые находились на завершающих стадиях эмбрио- и эндоспермогенеза, были обнаружены неоплодотворенные дегенерирующие зародышевые мешки. При потенциальной семенной продуктивности $5,2 \pm 0,1$ семязачатков на завязь реальная семенная продуктивность составила лишь $1,53 \pm 0,05$ семени на плод.

Зрелые плоды *L. anagyroides* – сухие голые бобы длиной $3,28 \pm 0,04$ см и шириной $1,01 \pm 0,01$ см. Вес 1000 семян – $16,44 \pm 0,21$ г, средний вес 100 семян – $1,65 \pm 0,02$ г. В выполненных семенах зародыш нормально развитый, дифференцированный, состоит из радикулы, гипокотила, двух семядолей и почечки. Несмотря на нормальное строение, при проращивании в лабораторных условиях прорастали лишь единичные семена, количество проросших семян через 1 месяц не превышало 10%. Остальные, несмотря на их нормальное строение, даже не набухали, что свидетельствует о водонепроницаемости семенной оболочки. Особое строение семенной кожуры, делающее ее полностью водо- и газонепроницаемой, характерно для многих бобовых. В таких семенах у зародыша развивается состояние глубокого покоя, из которого он может выходить под действием видоспецифических биотических или абиотических

факторов. Для выведения семян из состояния покоя искусственно нарушают целостность семенной кожуры путем скарификации (механической или кислотной) или температурной стратификации. Для преодоления физического покоя семян у *L. anagyroides* наиболее эффективным оказалось высокотемпературное воздействие на них горячей водой ($+90^\circ \text{C}$) в течение 20 мин, что увеличило количество проросших семян в среднем до 80% [8].

Заключение

Проведенное исследование показало, что природно-климатические условия Нижнего Поволжья не препятствуют завязыванию у *L. anagyroides* полноценных семян. Выявленное невысокое значение соотношения количества развившихся семян и количества семязачатков (эффективность репродукции = 29,2%) в целом характерно для древесных форм [5]. Поскольку *L. anagyroides* является факультативным аллогамом, одной из возможных причин, снижающих коэффициент репродукции у изученных растений, может быть осложнение перекрестного опыления из-за разобщенности экземпляров на территории Ботанического сада. Даже при невысоких значениях коэффициента эффективности репродукции большое количество соцветий и цветков в них позволяет растениям в генеративной фазе развития ежегодно производить до 1000 и более полноценных семян. Однако получить посадочный материал *L. anagyroides* можно только в лабораторных и тепличных условиях после температурной стратификации семян.

Список литературы

1. Hewood V. H. Flowering plants of the world. Batsford : Oxford University Press, 1993. 336 p.
2. Sato H., Tahara S., Ingham J. L., Dziedzic S. Z. Isoflavones from pods of *Laburnum anagyroides* // Phytochemistry. 1995. Vol. 39, № 3. P. 673–676.
3. Балабушка В. К. Результаты испытания регуляторов роста при размножении древесных интродуцентов летними черенками // Бюл. ГБС. 1990. № 156. С. 65–67.
4. Юдакова О. И., Гуторова О. В., Беляченко Ю. А. Методы исследования репродуктивных структур и органов растений. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2012. 38 с.
5. Шамров И. И. Семязачаток цветковых растений: строение, функции, происхождение. М. : КМК, 2008. 350 с.
6. Rembert D. H. Jr. Megasporeogenesis in *Laburnum anagyroides* Medic. – a case of bisporic development in Leguminosae // Transactions of the Kentucky Academy of Science. 1966. Vol. 27. P. 47–50.



7. Rodriguez-Riano T., Valtuena F. J., Ortega-Olivencia A. Megasporogenesis, Megagametogenesis and ontogeny of the aril in *Cytisus striatus* and *C. multiflorus* (Leguminosae : Papilionoideae) // *Annals of botany*. 2006. Vol. 98. P. 777–791.
8. Тимофеева С. Н., Юдакова О. И., Эльконин Л. А. Преодоление физического покоя семян бобовника анагировидного *in vivo* и в культуре *in vitro* // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 30–35. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-30-35

Образец для цитирования:

Тимофеева С. Н., Юдакова О. И. Эмбриологические особенности бобовника анагировидного (*Laburnum anagyroides* Medik.) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 81–84. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-81-84>

Embryological Features of *Laburnum anagyroides* Medik.

S. N. Timofeeva, O. I. Yudakova

Svetlana N. Timofeeva, <https://orcid.org/0000-0003-1391-6803>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, timofeevasn@mail.ru

Olga I. Yudakova, <https://orcid.org/0000-0003-1391-6803>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, yudakovaoi@info.sgu.ru

Laburnum anagyroides Medik. (Leguminosae) is a promising ornamental woody plant, which is native to the Mediterranean. It is characterized by the following indicators of seed reproduction during introduction in the Lower Volga region: potential seed productivity is 5.24 ± 0.08 ovules on 1 ovary, real seed productivity is 1.53 ± 0.05 seeds per 1 fruit, the reproduction efficiency coefficient is 29.2%. Seeds quickly pass into a state of deep physical rest and cannot independently leave this state in spring. Germination of both freshly-harvested and long-stored intact seeds does not exceed 10%. This is one of the reasons for the lack of self seeding.

Keywords: pollen, embryo sac, seed productivity, seed dormancy, *Laburnum anagyroides*.

Reference

1. Hewood V. H. *Flowering plants of the world*. Batsford, Oxford University Press, 1993. 336 p.
2. Sato H., Tahara S., Ingham J. L., Dziedzic S. Z. Iso-

flavones from pods of *Laburnum anagyroides*. *Phytochemistry*, 1995, vol. 39, no. 3, pp. 673–676.

3. Balabushka V. K. Results of growth regulators tested during reproduction of tree introductions by summer cuttings. *Byulleten GBS*, 1990, vol. 156, pp. 65–67 (in Russian).
4. Yudakova O. I., Gutorova O. V., Belyachenko Yu. A. *Metody issledovaniya reproduktivnykh struktur i organov rasteniy* [Methods of investigation of reproductive plant structures and organs]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2012. 38 p. (in Russian).
5. Shamrov I. I. *Semyzachatok tsvetkovykh rasteniy: stroenie, funktsii, proiskhozhdenie* [Ovary of flowering plants: structure, function, origin]. Moscow, KMK Publ., 2008. 350 p. (in Russian).
6. Rembert D. H. Jr. Megasporogenesis in *Laburnum anagyroides* Medik. – a case of bisporic development in Leguminosae. *Transactions of the Kentucky Academy of Science*, 1966, vol. 27, pp. 47–50.
7. Rodriguez-Riano T., Valtuena F. J., Ortega-Olivencia A. Megasporogenesis, Megagametogenesis and ontogeny of the aril in *Cytisus striatus* and *C. multiflorus* (Leguminosae: Papilionoideae). *Annals of botany*, 2006, vol. 98, pp. 777–791.
8. Timofeeva S. N., Yudakova O. I., Elkonin L. A. Breaking Physical Dormancy of Seeds by *in vivo* and *in vitro* Conditions. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 30–35 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-30-35

Cite this article as:

Timofeeva S. N., Yudakova O. I. Embryological Features of *Laburnum anagyroides* Medik. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 81–84 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-81-84>



ЭКОЛОГИЯ

УДК 574.52

Воздействие водных сред с растворенными СПАВ-содержащими препаратами на водные растения

С. Г. О Гахраманов, О. Н. Торгашкова, А. С. Беликов, Е. Н. Никифорова

Гахраманов Сулейман Галиб О, аспирант кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский государственный национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, solomon11051993@gmail.com

Торгашкова Ольга Николаевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский государственный национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, torgaschkova88@mail.ru

Беликов Александр Сергеевич, студент 1-го курса направления подготовки магистратуры 06.04.01 – Биология биологического факультета, Саратовский государственный национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, a.belik99@mail.ru

Никифорова Евгения Николаевна, аспирант кафедры ботаники и экологии биологического факультета, Саратовский государственный национальный исследовательский университет имени Н. Г. Чернышевского, polishuk-jane@yandex.ru

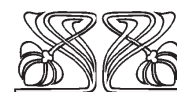
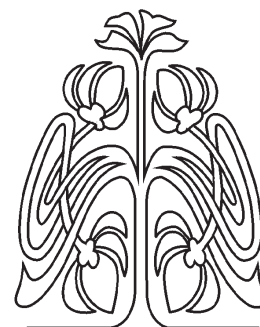
На основе выявления и характеристики ответной реакции водных растений на СПАВ-содержащие препараты проведена оценка потенциальной опасности возможного загрязнения СПАВ водной среды. Степень ущерба от влияния СПАВ-содержащих препаратов на водные растения определялась с использованием водных растений *Elodea canadensis* Michx. (1802), *Potamogeton perfoliatus* L. (1753), *Myriophyllum spicatum* L. (1753), *Najas minor* All. (1773) и *Lemna minor* L. (1753). Были выявлены биологические эффекты исследованных СПАВ-содержащих препаратов (средства для мытья посуды FAIRY и Sanfor Activ с концентрациями СПАВ-содержащего препарата 0.3, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0 и 4.0 мл/л) на растения и проведено наблюдение за реакцией растений в течение нескольких недель. Установлены общие зарегистрированные последствия для исследованных водных растений: депигментация листьев, опадение депигментированных и недепигментированных листьев и уменьшение биомассы растений. Суммарное количество СМС-средств, не приводящее к видимым изменениям в модельных системах с *Elodea canadensis* и *Najas minor* All., более чем в три раза превышало таковое в опытах с *Potamogeton perfoliatus* и *Myriophyllum spicatum*. Показано расположение макрофитов в ряду повышения устойчивости к СПАВ от менее устойчивого *Potamogeton perfoliatus* к более устойчивому *Elodea canadensis*. Именно такой порядок расположения макрофитов в ряду повышения устойчивости подтверждается экспериментальными результатами. Выявленная тенденция повышения устойчивости макрофитов имеет практическое значение при подборе наиболее подходящих видов растений для выработки экологических технологий улучшения качества воды.

Ключевые слова: синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), загрязнение, устойчивость к загрязнителю, пигментация, депигментация, фиторемедиация.

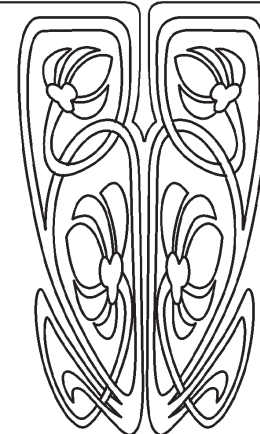
DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-85-89>

Введение

В связи с возрастающими масштабами использования природных ресурсов усиливается антропогенное давление на окружающую природную среду, поэтому на современном этапе неизмеримо



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





возрастают требования к рациональному природопользованию. Качество природной воды является острой проблемой современности, что в значительной мере определено высоким уровнем и разнообразием антропогенной нагрузки [1]. Увеличение антропогенной нагрузки отражается на состоянии и развитии сообществ макрофитов, которые находятся под воздействием многообразия антропогенных факторов и несут наибольшее количество информации об окружающей их среде обитания, так как эволюционно сформировавшиеся адаптационные признаки у них довольно четко индицируют химический и органический состав воды.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) являются обязательным компонентом в большинстве современных технологических процессов и препаратов и занимают значительное место в обиходе, входя в состав моющих средств, косметики, находя применение в текстильной промышленности, металлургии, бумажной промышленности, нефтедобыче, медицине и т. д. [2]. К крупным потребителям ПАВ относится нефтяная и химическая промышленность, предприятия которой находятся в городе Саратове. Среднее содержание СПАВ в сточных водах промышленных предприятий города Саратова – 34,65 мг/дм³ [3].

Во многих работах отмечено негативное воздействие ПАВ-содержащих препаратов на представителей основных функциональных блоков экосистем, включающих в себя как автотрофные, так и гетеротрофные организмы. В поверхностных водах СПАВ находятся в растворенном и сорбированном состоянии, а также в поверхностной пленке воды водного объекта. Попадая в водоемы и водоток, СПАВ оказывают значительное влияние на их физико-биологическое состояние, ухудшая кислородный режим и органолептические свойства, и сохраняются там долгое время, так как разлагаются очень медленно.

Как отмечалось ранее, растения способны поглощать из окружающей среды некоторые токсичные вещества, в том числе СПАВ, попавшие в воду или почву [4], при этом у них происходит активация адаптивных процессов, в результате чего они приобретают устойчивость и способность переносить с меньшими потерями действие высоких концентраций загрязнителей. Поэтому выяснение путей их воздействия на живые организмы актуально в настоящее время. Также представляет интерес изучение эффектов, вызываемых конкретными смесями веществ, в составе которых многие СПАВ попадают в

окружающую среду, – это в основном синтетические моющие средства (СМС) и пеномоющие средства (ПМС) [5].

Материалы и методы

Исследование проводилось в лаборатории кафедры ботаники и экологии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского.

Целью исследования являлась оценка потенциальной опасности возможного загрязнения ПАВ водной среды на основе выявления и характеристики ответной реакции водных растений на СПАВ-содержащие препараты. Для оценки возможной степени ущерба от влияния СПАВ на водные растения проведены лабораторные опыты с представителями различных экологических групп водных растений, относящихся к нескольким семействам. Среди них представители полностью погруженных укореняющихся водных растений – *Elodea canadensis*, *Potamogeton perfoliatus*, *Myriophyllum spicatum*, *Najas minor*, – а также свободно плавающих в толще воды – *Lemna minor*. Были выявлены биологические реакции исследованных растений на разные концентрации СПАВ-содержащих препаратов.

В качестве СПАВ-содержащих препаратов использовали средства для мытья посуды FAIRY (производитель ООО «Проктер энд Гэмбл-Новомосковск»), изготовлено по заказу ООО «Проктер энд Гэмбл») и Sanfor Activ (производитель ЗАО «Ступинский химический завод»).

Для проведения эксперимента были собраны образцы водных и прибрежно-водных растений на условно чистом участке реки Волги. Макрофиты содержались в лабораторных условиях при искусственном освещении и температуре воды от +22 до +25° С. В ходе исследования растения были помещены в емкости 500 мл с концентрацией СПАВ-содержащего препарата: 0,3, 0,5, 0,75, 1,0, 2,0, 3,0 и 4,0 мл/л. Наблюдение за реакцией растений проводилось в течение нескольких недель. При контрольном эксперименте использовалась дистиллированная вода.

Результаты и их обсуждение

В результате воздействия СПАВ-содержащих смесевых препаратов на водные растения были установлены различные формы проявления токсичности этих веществ. Для исследованных водных растений общими зарегистрированными последствиями действия СПАВ-содержащих препаратов явились депигментация листьев, опадение депигментированных и недепигментированных листьев и уменьшение биомассы растений.



Случаи возникновения изменения пигментации (пожелтение) стеблей и листьев отмечены

у всех исследованных растений при разных концентрациях в разные периоды времени (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

Изменение пигментации у исследованных растений
Pigmentation changes in the studied plants

Токсикант / Toxicant		<i>Potamogeton perfoliatus</i>	<i>Myriophyllum spicatum</i>	<i>Najas minor</i>	<i>Elodea canadensis</i>	<i>Lemna minor</i>
Sanfor activ	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	0,5	0,3	0,5	0,3	1
	Сутки / Days	3	3	3	3	3
FAIRY	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	0,5	0,5	1	3	0,75
	Сутки / Days	3	3	3	3	3

Депигментация листьев зарегистрирована в экспериментах со всеми изученными растениями (табл. 2).

Проведение биотестирования СПАВ на нескольких видах макрофитов позволило выявить вид растений сравнительно более чувствительный, чем другие виды, к воздействию исследуемого

экоотоксиканта. Опыты с добавками СМС-средства показали, что среди изученных растений *Lemna minor* более чувствителен к действию СПАВ-содержащего препарата (табл. 3). Гибель более чем 50% растений *Lemna minor* зафиксирована на 3-и сутки от начала при концентрации Sanfor active 0,5 мл/л.

Таблица 2 / Table 2

Депигментация листьев исследованных растений
Depigmentation of the leaves of the studied plants

Токсикант / Toxicant		<i>Potamogeton perfoliatus</i>	<i>Myriophyllum spicatum</i>	<i>Najas minor</i>	<i>Elodea canadensis</i>	<i>Lemna minor</i>
Sanfor activ	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	1	2	2	1	0,3
	Сутки / Days	3	3	3	3	3
FAIRY	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	3	0,5	0,3	3	0,3
	Сутки / Days	3	3	6	3	3

Таблица 3 / Table 3

Чувствительность изученных растений к воздействию токсиканта (гибель 50% растений)
Sensitivity of the studied plants to the effects of toxicant (death of 50% of plants)

Токсикант / Toxicant		<i>Potamogeton perfoliatus</i>	<i>Myriophyllum spicatum</i>	<i>Najas minor</i>	<i>Elodea canadensis</i>	<i>Lemna minor</i>
Sanfor activ	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	2	2	2	2	0,5
	Сутки / Days	6	9	6	6	3
FAIRY	Концентрация, мл/л / Concentration, ml/l	3	0,3	0,75	2	0,3
	Сутки / Days	6	9	9	9	3

Представляет интерес выявление относительно более устойчивых видов водных растений. Полученные результаты позволили выявить вид водных растений, относительно более устойчивый к токсичному воздействию

синтетических моющих средств. При концентрации FAIRY 4 мл/л диапазон устойчивости у *Elodea canadensis* и *Najas minor* практически на два порядка выше, чем у *Potamogeton perfoliatus*, *Myriophyllum spicatum* и в пять раз превышает на-



грузку на *Lemna minor*. Полная гибель растений *Lemna minor* в вариантах опыта с концентрацией FAIRY и Sanfor active 4 мл/л отмечалась на 3-и сутки. Максимальная нагрузка FAIRY для *Elodea canadensis* – 15 суток, для *Najas minor*, *Potamogeton perfoliatus*, *Myriophyllum spicatum* – 9 суток, нагрузка Sanfor active для всех растений – 6 суток. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что они позволили выявить расположение макрофитов в ряду повышения устойчивости к СПАВ от менее устойчивого *Lemna minor* к более устойчивому *Elodea canadensis*. Именно такой порядок расположения макрофитов в ряду повышения устойчивости подтверждается экспериментальными результатами.

Сопоставление нагрузки синтетических моющих средств, при которой наблюдаются нарушения состояния макрофитов, с нагрузкой, при которой не наблюдалось видимых отличий от контроля в течение относительно длительного периода времени, показывает, что удалось выявить границу перехода от сравнительно допустимой нагрузки к безусловно недопустимой в использованных экспериментальных условиях нагрузке. В результате экспериментов и их анализа выявлено, что суммарное количество моющих средств, не приводящее к видимым изменениям в модельных системах с *Elodea canadensis* и *Najas minor*, более чем в три раза превышало таковое в опытах с *Potamogeton perfoliatus* и *Myriophyllum spicatum*.

Таким образом, выявленная тенденция повышения устойчивости макрофитов в установ-

ленном ряду имеет практическое значение при подборе наиболее подходящих видов растений для выработки экологических технологий улучшения качества воды, загрязненной СПАВ. Большинство изучаемых объектов обладает довольно низкой чувствительностью к действию СПАВ-содержащих препаратов, что позволяет предложить эти растения для фиторемидации. Полученные количественные данные о сохранении или утрате жизнеспособности макрофитов при разной концентрации синтетических моющих средств дают информацию для разработки режимов эксплуатации фитомассы водных растений в фитотехнологиях очищения воды.

Список литературы

1. Кожова О. М. Прогноз состояния водных экосистем и примеры экологической оценки действия антропогенных факторов // Прогнозирование экологических процессов. Новосибирск, 1986. С. 27.
2. Поверхностно-активные вещества и композиции / под ред. М. Ю. Плетнева. М. : ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.
3. Заматырина В. А. Метод очистки сточных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов с использованием модифицированного органобентонита : дис. ... канд. техн. наук. Саратов, 2015. 116 с.
4. Торгашкова О. Н., Никифорова Е. Н., Беликов А. С. Влияние поверхностно-активных веществ на прорастание семян и рост растений // Евразийский союз ученых. 2018. № 3 (48). С. 22–23.
5. Остроумов С. А. Биологические эффекты при воздействии поверхностно-активных веществ на организмы. М. : МАКС-Пресс, 2001, 334 с.

Образец для цитирования:

Гахраманов С. Г. О, Торгашкова О. Н., Беликов А. С., Никифорова Е. Н. Воздействие водных сред с растворенными СПАВ-содержащими препаратами на водные растения // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 85–89. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-85-89>

The Impact of Aquatic Environments with Dissolved Synthetic Surface-Active Substances on Aquatic Plants

S. G. O Gakhramanov, O. N. Torgashkova, A. S. Belikov, E. N. Nikiforova

Suleiman G. O Gakhramanov, <https://orcid.org/0000-0002-3328-114X>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, solomon11051993@gmail.com

Olga N. Torgashkova, <https://orcid.org/0000-0002-3478-5526>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, torgaschkova88@mail.ru

Alexander. S. Belikov, <https://orcid.org/0000-0002-5359-1065>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, a.belik99@mail.ru

Eugenia N. Nikiforova, <https://orcid.org/0000-0003-2711-6700>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, polishuk-jane@yandex.ru

Based on the identification and characteristics of the response of aquatic plants to spav-containing drugs, the potential danger of possible contamination of the aquatic environment with spav was assessed. The extent of damage from the effects of spav-containing drugs on aquatic plants was determined using aquatic plants *Elodea canadensis* Michx.(1802), *Potamogeton perfolia-*



tus L. (1753), *Myriophyllum spicatum* L. (1753), *Najas minor* All. (1773) and *Lemna minor* L. (1753). As a result of the experiment, the biological effects on the studied plants by different concentrations of spav-containing drugs (dishwashing agents FAIRY and Sanfor Activ) using concentrations of spav-containing drug were revealed 0.3, 0.5, 0.75, 1.0, 2.0, 3.0 and 4.0 ml/l of spav-containing drug was monitored for plant reaction for several weeks. It was found that for the studied aquatic plants, the common registered consequences were: leaf depigmentation; fall of depigmented and non-depigmented leaves and a decrease in plant biomass. The total amount of SMS-means that did not lead to visible changes in model systems with *Elodea canadensis* and *Najas minor* was more than three times higher than in experiments with *Potamogeton perfoliatus* and *Myriophyllum spicatum*. The location of macrophytes in the series of increasing resistance to synthetic surfactants from less stable *Potamogeton perfoliatus* to more stable *Elodea canadensis* is shown. This order of arrangement of macrophytes in the series of increasing stability is confirmed by experimental results. The revealed tendency of increase of stability of macrophytes has practical value in the selection of the most suitable species of plants for development of ecological technologies for the improvement of the quality of water.

Keywords: synthetic surfactants (detergents), pollution, resistance to pollutant, pigmentation, depigmentation, phytoremediation.

References

1. Kozhova O. M. Prognoz sostoyaniya vodnykh ekosistem i primery ekologicheskoy otsenki deystviya antropogennykh faktorov [Forecast of the state of aquatic ecosystems and examples of ecological assessment of anthropogenic factors]. In: *Prognozirovaniye jekologicheskikh processov* [Forecasting of Ecological Processes]. Novosibirsk, 1986. p. 27 (in Russian).
2. *Poverkhnostno-aktivnye veschestva i kompozitsii* [Surfactant and composition]. Ed. by M. Yu. Pletneva. Moscow, OOO "Firma Klavel", 2002. 768 p. (in Russian).
3. Zamatyrina V. A. *Metod ochistki stochnykh vod ot tyazhelykh metallov i nefteproduktov s ispol'zovaniem modifitsirovannogo organobentonita* [Method of sewage treatment from heavy metals and oil products with the use of bentonite pellets modifitsirovannogo]. Diss. Cand. Sci. (Tech.). Saratov, 2015. 116 p. (in Russian).
4. Torgashkova O. N., Nikiforova E. N., Belikov A. S. Effect of surface-active substances on seed germination and plant growth. *Eurasian Union of Scientists*, 2018, no. 3 (48), pp. 22–23 (in Russian).
5. Ostroumov S. A. *Biologicheskie efekty pri vozdeystvii poverkhnostno-aktivnykh veschestv na organizmy* [Biological Effects under the Influence of Surfactants on Organisms]. Moscow, MAKS-Press Publ., 2001. 334 p. (in Russian).

Cite this article as:

Gakhramanov S. G. O, Torgashkova O. N., Belikov A. S., Nikiforova E. N. The Impact of Aquatic Environments with Dissolved Synthetic Surface-Active Substances on Aquatic Plants. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 85–89 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-85-89>



УДК 57.042

Адаптационная изменчивость ивы белой (*Salix alba* L.) в условиях техногенного загрязнения окружающей среды (регион Южного Урала)



А. Ю. Кулагин, А. Р. Ишбирдин, О. В. Тагирова

Кулагин Алексей Юрьевич, доктор биологических наук, заведующий лабораторией лесоведения, Уфимский институт биологии Уфимского федерального исследовательского центра РАН; профессор кафедры экологии, географии и природопользования, Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы, coolagin@list.ru

Ишбирдин Айрат Римович, доктор биологических наук, профессор кафедры физиологии и общей биологии, Башкирский государственный университет, ishbirdin@mail.ru

Тагирова Олеся Васильевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры экологии, географии и природопользования, Башкирский государственный педагогический университет имени М. Акмуллы, olesyui@mail.ru

В экстремальных природных и техногенных условиях Южного Урала изучены особенности адаптации и изменчивости *Salix alba* L. на морфологическом уровне. Установлено, что в целом *S. alba* характеризуется широкой экологической валентностью, а по показателям морфологической изменчивости – стабильной морфологической структурой. Выявлено влияние географического, природно-климатического и антропогенного факторов на уровень морфологической интеграции *S. alba*. Так, в оптимальных условиях роста уровень морфологической интеграции может достигать максимальных значений, тогда как экстремальные условия существования способствуют снижению морфологической целостности вида. Выявлено неоднородное влияние различных факторов стресса (загрязнение, почвенное увлажнение, континентальность климата) на структуру морфологической изменчивости. В зависимости от фактора стресса и силы его воздействия меняется и тип онтогенетической тактики в развитии признаков. В условиях умеренного стресса уровень флуктуирующей асимметрии признаков возрастает, а в условиях крайнего стресса снижается, что может быть проявлением адаптивной стратегии *S. alba* в условиях крайнего стресса. Анализ адаптационной изменчивости морфологических признаков *S. alba* свидетельствует о проявлении разных типов онтогенетических тактик: конвергентная тактика проявляется у признаков в выборках, где основным стрессорирующим фактором выступает степень увлажнения; дивергентно-конвергентная тактика проявляется у признаков в выборках, где в качестве основного стресс-фактора выступает уровень загрязнения. Для *S. alba* в условиях стресса отмечена защитно-стрессовая онтогенетическая стратегия. Онтогенетические стратегии *S. alba* характеризуют этот вид как конкурента.

Ключевые слова: адаптация, изменчивость, онтогенез, ива белая, экстремальные факторы окружающей среды, Южный Урал.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-90-101>

Введение

Техногенное загрязнение окружающей среды приводит к трансформации экосистем, нарушениям в природных биогеохимических процессах, снижению биологического разнообразия и биологической продуктивности в экосистемах [1–4]. Вопросы контроля состояния окружающей среды и состояния древесных растений как существенного звена экосистем обуславливают актуальность использования методов биологической индикации уровня загрязнения [5–7].

Адаптивные модификации древесных растений обеспечивают успешное их произрастание в различных условиях [8–10]. При оценке степени устойчивости развития организмов морфологические признаки зарекомендовали себя как достаточно информативные [11–26].

Ива белая (*Salix alba* L.) – вид с широким географическим ареалом, характеризующийся высокой устойчивостью к экстремальным природным и техногенным факторам [9, 27, 28]. Характеристика адаптационной изменчивости морфологической структуры листьев *S. alba* в районах интенсивного техногенного воздействия в условиях Южного Урала позволяет определить эколого-фитоценологическую и онтогенетическую стратегии *S. alba*.

Материалы и методы

Исследования выполнены в период 2010–2018 гг. Материал собирался в местах с разной степенью загрязнения и увлажнения вблизи г. Уфа и г. Сибай (Республика Башкортостан) и г. Медногорск (Оренбургская область).

В условиях загрязнения окружающей среды материал собирался непосредственно у источника загрязнения в местах сброса сточных вод, на незначительном удалении от источника загрязнения выше и ниже по течению водотока, а также в относительно чистом для данного региона месте на значительном удалении выше и ниже источника загрязнения по водотоку. С учетом различий по степени увлажнения условий местопроизрастания отбор материала производился как в прибрежной зоне, так и в высокой пойме.



Со средневозрастных деревьев (55 экземпляров) отобрано и проанализировано по 30 образцов листовых пластинок. Было отобрано более 4050 образцов, выполнено более 200 тыс. измерений.

После сбора материала образцы листьев для сохранения первичных свойств подвергались временной заморозке и дальнейшему сканированию на сканере CanoScan LIDE Canon. Режим сканирования – 150 dpi в виде цветного изображения в формате JPEG. Затем образцы листьев были промерены с помощью программы ImageJ по 51 признаку. Оценивались следующие признаки листовой пластинки: длина листа, ширина листа, длина черешка, длины первых шести жилок, расстояние между концами первых шести жилок, расстояние между основаниями первых шести жилок, углы между первыми шестью жилками.

При анализе данных использовали программы Microsoft Office Excel, STATISTIKA. Оценка статистической значимости различий средних и коэффициентов вариации проводилась по общепринятым методикам [29], уровень значимости принимался $\alpha = 0,05$.

Использован комплекс методов, направленных на оценку адаптивности *S. alba* (методика изучения структуры морфологической изменчивости, изучение онтогенетической тактики, метод морфологического изучения реакции растения на стресс, методика оценки состояния среды по величине флуктуирующей асимметрии листовой пластинки).

Изучение структуры морфологической изменчивости проводили по методике выявления соотношения общей и согласованной изменчивости признаков. Согласованная изменчивость признака рассчитывается как усредненный показатель коэффициентов детерминации исследуемого признака со всеми прочими, составляющими признаковое пространство. Скопление признаков равномерно делится на четыре поля, что позволяет выделить генетические, экологические, системные и биологические индикаторы [30].

Онтогенетические тактики оценивали по методике Ю. А. Злобина [12], согласно которой выделяются 4 типа онтогенетических тактик, отражающих тенденции на уровне варьирования отдельных морфогенетических параметров, а также и особей в целом: тактика стабилизации (изменчивость признака стабилизируется), тактика конвергенции (изменчивость признака падает), тактика дивергенции (изменчивость признака возрастает) и неопределенная тактика – неопределенные изменения амплитуды варьирования параметра. Тенденции изменения

вариабельности признаков рассматривались на экоклинне, который устанавливался по показателям виталитета растений (IVC) в выборках [15]. Метод изучения морфологических реакций растения на стресс основан на выявлении определенного типа морфологической реакции вида, оцениваемой по уровню морфологической интеграции растений (r_2), на экоклинне (IVC).

При оценке флуктуирующей асимметрии листьев руководствовались подходами В. М. Захарова [14].

Исследования проводились на территории Уфимского и Баймакского районов Республики Башкортостан, а также на территории Кувандыкского района Оренбургской области (табл. 1).

В части техногенного воздействия на окружающую среду для Уфимского района характерно многолетнее функционирование нефтехимических предприятий, для Баймакского района – добыча и обогащение полиметаллических руд, для Кувандыкского района – комплексное загрязнение окружающей среды [31–33].

Результаты и их обсуждение

Общая изменчивость и пределы изменчивости признаков под влиянием экстремальных факторов

Установлено, что сильное загрязнение вызывает уменьшение изменчивости большинства исследуемых признаков (длина и ширина листовой пластинки, длина черешка, длина жилки и др.). При этом среднее значение, например, такого показателя, как ширина листовой пластинки статистически значимо меньше в условиях сильного загрязнения. В этом мы видим проявление адаптивности в формировании листовой пластинки, так как большинство из названных параметров определяет ее форму и размер.

При оценке влияния увлажнения и загрязнения на изменчивость признаков наиболее переменным проявил себя признак «длина черешка» (14,78–20,17%) (максимальная длина черешка составила 1,7 см; минимальная – 0,22 см).

Таким образом, по изменению предела изменчивости морфологических признаков листа можно проследить морфологическую адаптацию вида к различным факторам (загрязнение, увлажнение). При незначительном загрязнении развитие признака стимулируется, а в условиях крайнего загрязнения подавляется. Признак «длина черешка» отмечен как один из наиболее изменчивых.

Индикаторная роль признаков в структуре морфологической изменчивости вида

Выявлено, что генетическими индикаторами проявили себя такие признаки, как длина



Таблица 1 / Table 1

Характеристика природно-климатических показателей района исследований
Characteristics of natural and climatic parameters of the research area

Показатель / Indicators	Район / District		
	Кувандыкский / Kuvandyk	Уфимский / Ufimski	Баймакский / Baymak
Климат / Climate	Резко континентальный / Sharply continental	Континентальный / Continental	Резко континентальный / Sharply continental
Среднегодовая температура / Annual mean temperature	3,2	3,8	2,6
Годовая сумма осадков, мм / Annual precipitation, mm	290–340	400–500	290–350
Среднемесячная температура воздуха в июле / The average monthly temperature in July	21,9	19	18
Среднемесячная температура воздуха в январе / The average monthly temperature in January	–15,8	–15	–15,9
Высота снежного покрова, см / Height of snow cover, cm	30	45–50	30–40
Средняя продолжительность безморозного периода, дни / Average duration of frost-free period, days	144–129	76–176	90–130
Число дней с температурой выше +10° C / Number of days with temperatures above +10° C	121	–	120–135
Запасы продуктивной влаги в почве, мм / Reserves of productive moisture in soil, mm	119	200–250	45–46
Средняя продолжительность вегетационного сезона, дни / Average length of the growing season, days	175	171	162

и ширина листовой пластинки, длина черешка. К группе экологических индикаторов относятся признаки «расстояние между основаниями жилки» и «расстояние между концами жилки». Проявление этого признака напрямую зависит от внешних условий. Признак «длина 1–4-й жилки» определяется как системный индикатор. Признаки «длина 5-й и 6-й жилки» относятся к группе биологических индикаторов – они составляют каркас морфологической структуры и являются признаками образа системы (рис. 1).

По результатам исследований к экологическим индикаторам относится большинство исследуемых признаков – 52,1%. Таким образом, характер проявления большинства признаков зависит от влияния среды. Кроме того, большое количество исследуемых признаков позиционируется как системные индикаторы (31,3%), которые, меняясь под действием факторов, приводят к изменению всей системы (см. рис. 1).

Влияние антропогенного фактора на структуру морфологической изменчивости признаков

В результате исследований установлено, что на градиенте увеличения загрязнения, во-первых, возрастает количество генетических индикаторов с 6,25 до 8,3%; во-вторых, уменьшается количество экологических индикаторов, которое в благоприятных условиях составляет 50%, а по мере увеличения загрязнения снижается до 47,9%; в-третьих, уменьшается количество системных индикаторов с 29,1 до 27,1% за счет снижения их варибельности; в-четвертых, увеличивается количество биологических индикаторов с 14,6 до 16,6% (проявление адаптивной способности *S. alba* – признаки становятся более согласованными друг с другом, а их структура – менее изменчивой).

Для группы признаков «длина левых и правых жилок» на градиенте загрязнения отмечено увеличение их детерминированности и снижение

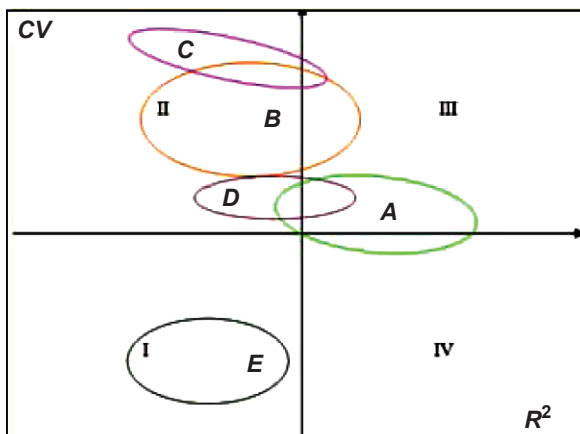


Рис. 1. Структура морфологической изменчивости растений *Salix alba* L. (средние данные для всех выполненных выборок по г. Медногорск, г. Уфа): по оси ординат – показатель общей изменчивости (коэффициент вариации); по оси абсцисс – показатель согласованной изменчивости (коэффициент общей детерминации признака). I поле – генетические индикаторы, II поле – экологические индикаторы, III поле – системные индикаторы, IV поле – биологические индикаторы. А – зона параметров длины жилок, В – зона параметров длины между основаниями жилок, С – зона параметров длины между концами жилок, D – зона параметров углы между жилками, E – линейные параметры листа и формы листовой пластинки (длина листовой пластинки; ширина листовой пластинки; длина черешка)

Fig. 1. The structure of morphological variability of plants *Salix alba* L. (average data for all samples performed in Mednogorsk, Ufa): on the ordinate axis, the indicator of total variability (coefficient of variation); on the abscissa axis, the indicator of consistent variability (coefficient of total determination of the trait). I field – genetic indicators, II field – environmental indicators, III field – system indicators, IV field – biological indicators. A – zone of parameters of length of veins, B – zone of parameters of length between bases of veins, C – zone of parameters of length between the ends of veins, D – zones of parameters angles between veins, E – linear parameters of a leaf and the form of a leaf plate (length of a leaf plate; width of a leaf plate; the length of the petiole)

изменчивости. В условиях дефицита влаги отмечено смещение другой группы признаков – «углы жилок» – в сторону генетических индикаторов, что является показателем снижения генетической детерминированности этой группы. В целом на градиенте загрязнения выявлено смещение структуры морфологической изменчивости.

Проявление онтогенетических тактик

Установлено, что для *S. alba* характерно проявление нескольких типов чистых и смешанных онтогенетических тактик: конвергентная (длина черешка), дивергентно-конвергентная (длина и ширина листовой пластинки). По данным статистической обработки, наиболее варибельным

признаком является ширина листовой пластинки, поэтому проявление онтогенетических тактик рассматривалось на примере этого признака.

Для признака «ширина листовой пластинки» отмечено проявление дивергентно-конвергентной онтогенетической тактики (рис. 2). С увеличением загрязнения наблюдается дезинтеграция в развитии признака, а затем после включения адаптивного механизма происходит снижение изменчивости признака, что характеризуется проявлением конвергентной составляющей смешанной онтогенетической тактики.

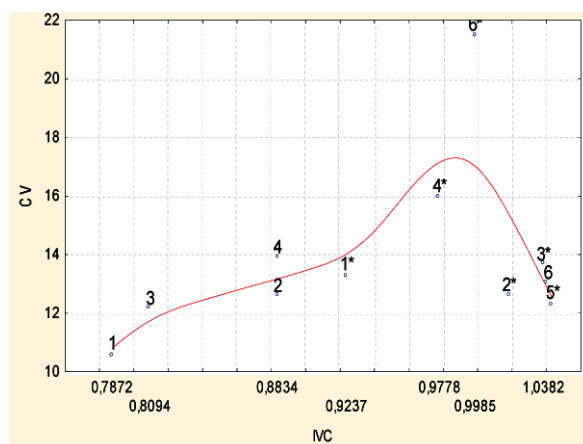


Рис. 2. Зависимость уровня варибельности от виталитета листьев *Salix alba* L. на примере признака «ширина листовой пластинки» (г. Медногорск): по оси ординат – уровень детерминации морфологической структуры листьев растений в выборках (CV), по оси абсцисс – индекс виталитета (IVC) листьев; * – выборки 2011 г.

Fig. 2. The dependence of the level of variability on the vitality of the leaves of *Salix alba* L. on the example of the sign “width of the leaf blade” (Mednogorsk): on the ordinate axis – the level of determination of the morphological structure of plant leaves in the samples (CV), on the abscissa axis – leaf vitality index (IVC); * – 2011 samples

Влияние уровня загрязнения на проявление онтогенетических тактик

Влияние уровня загрязнения на проявление различных типов онтогенетических тактик рассмотрим на примере признака «ширина листовой пластинки». Варибельность признака изменяется в зависимости от условий произрастания (рис. 3, а). Установлено, что в выборках, выполненных на удалении от источника загрязнения, развитие признака «ширина листовой пластинки» стабилизируется и характеризуется проявлением конвергентной и конвергентно-дивергентной тактик. В выборках, выполненных на незначительном удалении от источника загрязнения, развитие признака нестабильно, что характеризуется проявлением дивергентной онтогенетической тактики.

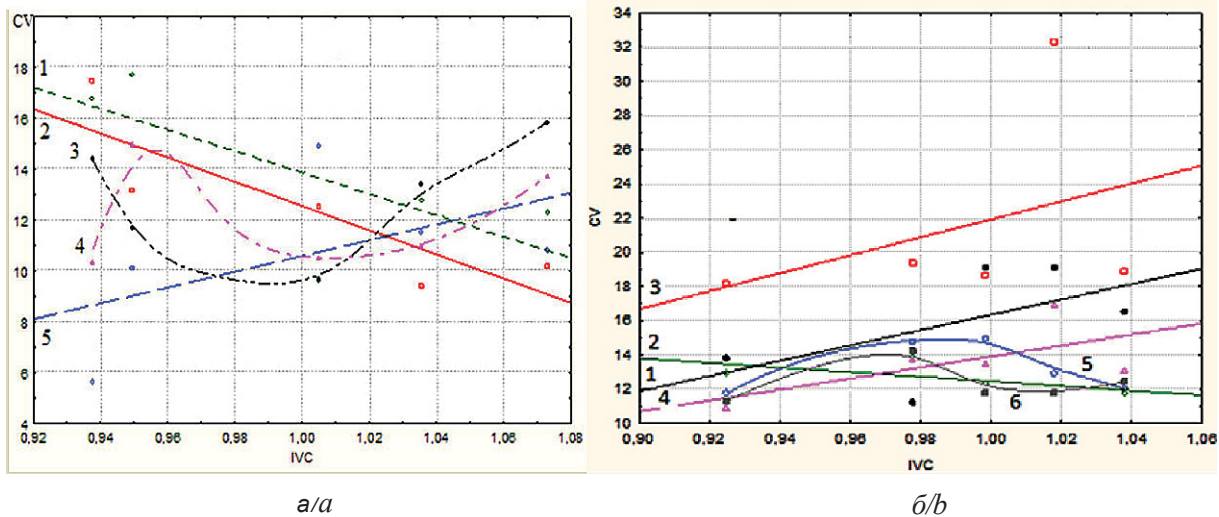


Рис. 3. Зависимость вариабельности от виталитета листьев *Salix alba* L. на примере признака «ширина листовая пластинки»: *a* – выборки выполнены в г. Медногорск (2010 г.); *b* – выборки выполнены в г. Медногорск (2011 г.). По оси абсцисс – индекс виталитета ценопопуляции (IVC), по оси ординат – коэффициент вариации (CV). 1 – выборка, выполненная на незначительном удалении от источника загрязнения ниже по течению; 2 – выборка, выполненная на незначительном удалении от источника загрязнения вверх по течению; 3 – выборка, выполненная на значительном удалении от источника загрязнения вверх по течению; 4 – выборка, выполненная вблизи источника загрязнения; 5 – выборка, выполненная на удалении от источника загрязнения вверх по течению (7 км); 6 – выборка, выполненная на значительном удалении от источника загрязнения ниже по течению

Fig. 3. Dependence of variability on leaf vitality of *Salix alba* L. on the example of the sign “leaf blade width”: *a* – samples were made in Mednogorsk (2010); *b* – samples were made in Mednogorsk (2011); on the abscissa axis – index of vitality of coenopopulation (IVC), on the ordinate axis – coefficient of variation (CV). 1 – the selection is made a short distance from the pollution source downstream; 2 – the sample is performed at a slight distance from the source of pollution upstream; 3 – the sample, made at a considerable distance from the pollution source upstream; 4 – sampling is performed near a source of pollution; 5 – the selection is made far from the source of pollution upstream (7 km); 6 – sampling carried out at a considerable distance from the source of pollution downstream

В выборках, выполненных вблизи источника загрязнения, наблюдается снижение изменчивости признака. В этом проявляется конвергентная онтогенетическая тактика. В выборках, выполненных на значительном удалении от источника загрязнения, на первоначальных этапах наблюдается увеличение изменчивости признака, затем развитие признака стабилизируется, что является проявлением дивергентно-конвергентной онтогенетической тактики (см. рис. 3, б).

Известно, что 2010 г. по климатическим характеристикам вегетационного периода был экстремально засушливым с исключительно высокими значениями температуры воздуха и чрезвычайно низким количеством осадков.

При сравнении результатов 2010–2011 гг. показано увеличение количества выборок, в которых развитие признака стабилизируется (2011 г.), данное обстоятельство связано с улучшением условий произрастания. Однако в выборке, выполненной на незначительном удалении от источника загрязнения вверх по течению, вне зависимости от изменения условий произраста-

ния, развитие признака остается нестабильным (см. рис. 3). В данной выборке с улучшением благоприятности условий произрастания отмечено лишь незначительное снижение изменчивости признака.

Онтогенетическая стратегия

На основании результатов исследований установлено проявление защитно-стрессовой онтогенетической стратегии *S. alba* (рис. 4).

С нарастанием стресса происходит усиление, а затем ослабление координации развития листьев (чередование защитной и стрессовой компонент в онтогенетической стратегии соответствует конкурентной стратегии) [15]. Конкурентная стратегия для *S. alba* ранее была отмечена D. Frank и S. Klotz [34]. Защитная составляющая в комбинированной онтогенетической стратегии свидетельствует о проявлении устойчивости к умеренному стрессу. Стрессовая составляющая проявилась в условиях крайне жаркого и засушливого сезона, в этом случае стрессовое воздействие загрязнения совпало с негативным влиянием экстремальных климатических условий.

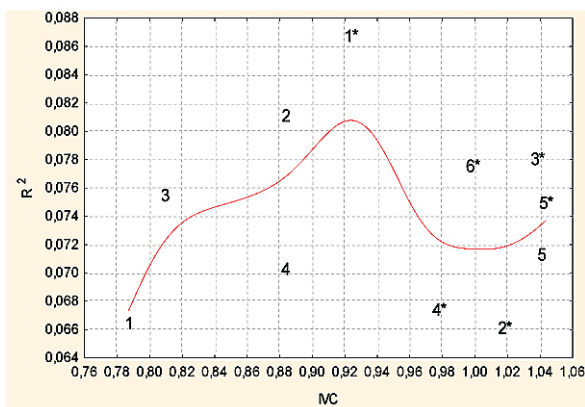


Рис. 4. Зависимость уровня морфологической интеграции растений *Salix alba* L. от виталитета в окрестностях г. Медногорска (результаты 2010 и 2011 гг.): по оси ординат – уровень детерминации морфологической структуры листьев растений в выборках (r_2), по оси абсцисс – индекс виталитета (IVC) листьев; * – выборки 2011 г.

Fig. 4. Dependence of the level of morphological integration of *Salix alba* L. plants on vitality in the vicinity of Mednogorsk (results of 2010 and 2011): on the ordinate axis – the level of determination of the morphological structure of plant leaves in the samples (r_2), on the abscissa axis – leaf vitality index (IVC); * – 2011 samples

Влияние экстремальных факторов на выбор онтогенетической стратегии вида

Внутри выборок выявлено проявление несколько типов онтогенетических стратегий

(защитная, защитно-стрессовая). Для выборок из относительно чистых условий характерно проявление защитной стратегии (рис. 5, б). В выборках с загрязненных территорий наблюдается развитие защитно-стрессовой стратегии (см. рис. 5, а).

В выборке, отобранной в условиях крайнего загрязнения, проявляется нестабильность онтогенетических реакций, а именно – *S. alba* способна быстро реагировать на изменение условий и демонстрировать в соответствии с этим стратегию формирования листа. В оптимальных условиях роста и развития наблюдается устойчивое проявление защитной стратегии, что характерно для видов-конкурентов в условиях умеренного стресса.

Изменчивость листьев по интегральному показателю флуктуирующей асимметрии

Для характеристики изменчивости листьев *S. alba* использован метод оценки значений флуктуирующей асимметрии признаков. В разных условиях произрастания данные значения отличаются (табл. 2). В выборках максимальное значение относительной асимметрии выявлено для признака «ширина левой и правой половинок листа» и составило 0,521 (г. Сибай); минимальное значение относительной асимметрии для признака «длина 2-й жилки от основания листа» составило 0,125 (г. Сибай).

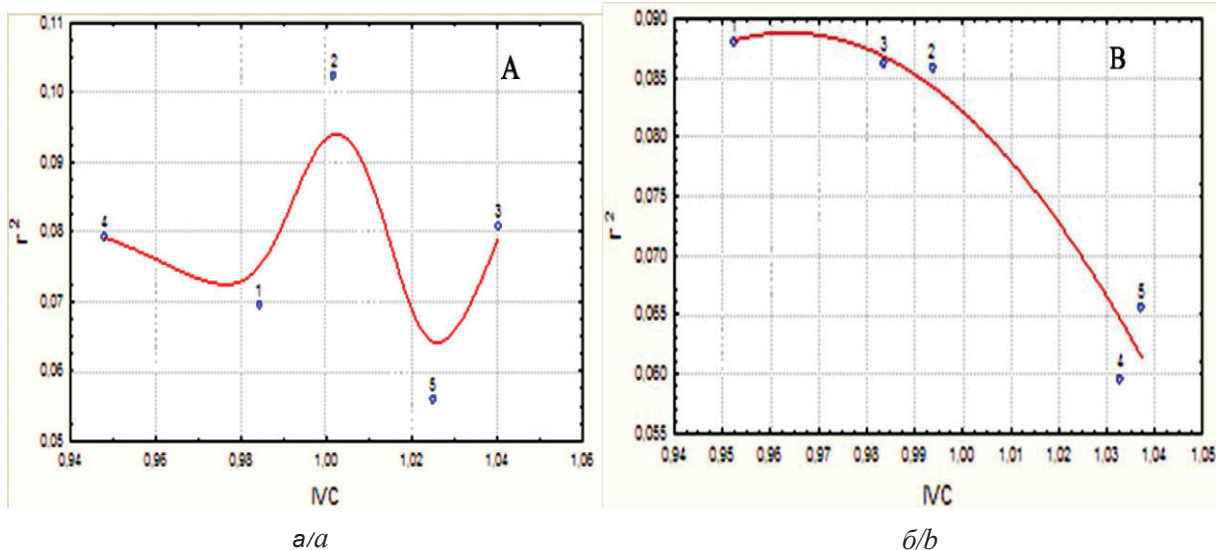


Рис. 5. Тенденции изменения уровня морфологической интеграции растений *Salix alba* L. от виталитета в окрестностях г. Медногорск (а – рядом с объектом загрязнения; б – на значительном удалении от объекта загрязнения): по оси ординат – уровень детерминации морфологической структуры растений в выборках (r_2), по оси абсцисс – индекс виталитета (IVC)

Fig. 5. Trends in the level of morphological integration of *Salix alba* L. plants from vitality in the vicinity of Mednogorsk (a – near the object of pollution; b – at a considerable distance from the object of pollution): on the ordinate axis – the level of determination of the morphological structure of plants in the samples (r_2), on the abscissa axis – vitality index (IVC)



Таблица 2 / Table 2

Изменчивость морфологических признаков листьев *Salix alba* L. по интегральному показателю флуктуирующей асимметрии в различных местах произрастания
Variability of morphological features of *Salix alba* L. leaves by integral index of fluctuating asymmetry in different places of growth

Место выборки, город / Sampling location, city	Значение относительной асимметрии признаков / Value of relative asymmetry of features				
	Ширина левой и правой половинок листа / Width of the left and right halves of the sheet	Длина 2-й жилки от основания листа / The length of the second vein from the leaf base	Расстояние между концами 1-й и 2-й жилок от основания листа / The distance between the ends of the first and second veins from the base of the leaf	Расстояние между основаниями 1-й и 2-й жилок / Distance between the bases of the first and second veins	Угол 2-й жилки от основания листа / Angle of the second vein from the base of the leaf
Медногорск / Mednogorsk	0,433	0,138	0,207	0,147	0,175
Уфа / Ufa	0,143	0,146	0,157	0,150	0,208
Сибай / Sibay	0,521	0,125	0,172	0,136	0,156

Влияние географического фактора на устойчивость развития вида

В ряду Уфа – Сибай – Медногорск отмечается возрастание континентальности климата и, как следствие, снижение количества осадков. В данном случае отмечается увеличение показателя флуктуирующей асимметрии, что служит проявлением влияния климатических условий на устойчивость в развитии *S. alba*. Фактическое произрастание на различных территориях рассматривается как географический фактор. Это влияет на развитие отдельных признаков и на устойчивость в развитии *S. alba* (рис. 6).

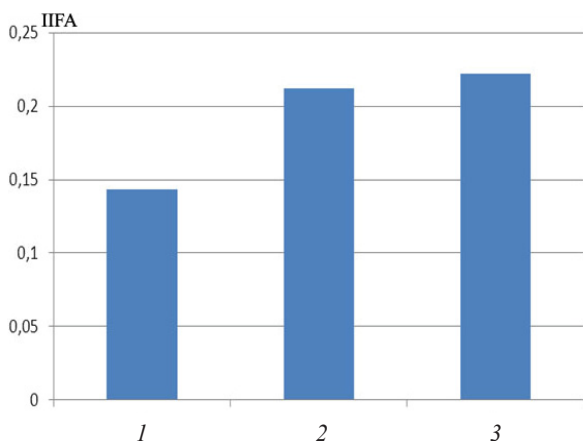


Рис. 6. Значения интегрального показателя флуктуирующей асимметрии (ИФА) листьев *Salix alba* L. в разных условиях произрастания: 1 – Уфа; 2 – Сибай; 3 – Медногорск

Fig. 6. Values of integral index of fluctuating asymmetry (IIFA) of *Salix alba* L. leaves in different growing conditions: 1 – Ufa; 2 – Sibay; 3 – Mednogorsk

Влияние природно-экологических факторов на устойчивость развития

По результатам исследований (г. Уфа и Сибай) наибольшие значения интегральных показателей отмечены в выборках, выполненных на удалении от воды – 0,160 и 0,219 соответственно. На градиенте уменьшения увлажнения отмечено возрастание значений интегрального показателя флуктуирующей асимметрии, что является проявлением дестабилизации в развитии признаков *S. alba* (рис. 7).

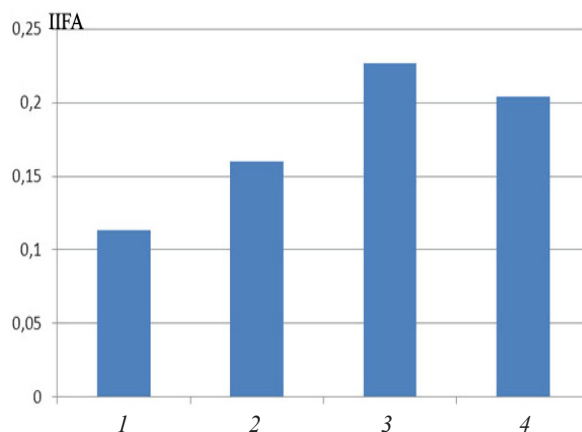


Рис. 7. Зависимость значений интегрального показателя флуктуирующей асимметрии (ИФА) листьев *Salix alba* L. от уровня увлажнения: 1 – Затон, пойма (г. Уфа); 2 – Затон, суходол (г. Уфа); 3 – пойма р. Худолаз (г. Сибай); 4 – суходол на удалении от р. Худолаз (г. Сибай)

Fig. 7. Dependence of the values of the integral index of fluctuating asymmetry (IIFA) of *Salix alba* L. leaves on the level of moisture: 1 – Zaton, floodplain (Ufa city); 2 – Zaton, Sukhodol (Ufa city); 3 – floodplain Khudolaz river (Sibay city); 4 – Sukhodol at a distance from the Khudolaz river (Sibay city)



Влияние уровня загрязнения среды на стабильность развития

При воздействии экстремальных факторов показатель «ширина левой и правой половинок листа» *S. alba* проявил наибольшую асимметрию и является наиболее информативным признаком в оценке стабильности развития растений.

Установлено, что в большинстве выборок загрязнение среды стабилизировало развитие признаков *S. alba*. Однако с увеличением загрязнения наблюдается истощение защитного потенциала *S. alba* и, как следствие, отмечается снижение значений интегрального показателя флуктуирующей асимметрии листьев. В данной выборке проявляется широкий диапазон варьирования, что свидетельствует о нестабильности признаков.

Среднее значение интегрального показателя флуктуирующей асимметрии листьев *S. alba* для г. Медногорск составило 0,222. В относительно чистых выборках (с/о Усерган, п. Блявтамак) интегральный показатель составил 0,225, что указывает на незначительные отклонения. В выборках из загрязненных местообитаний (п. Никитино, п. Заречный) интегральный показатель флуктуирующей асимметрии составил 0,242, что указывает на значительные отклонения в формировании морфологических структур листьев. Однако в выборке с крайне неблагоприятными условиями произрастания отмечается резкое снижение значений интегрального показателя флуктуирующей асимметрии до 0,173.

Таким образом, загрязнение оказывает определенное влияние на проявление изменчивости в части асимметрии листьев *S. alba*. При воздействии загрязнения умеренной силы отмечается тенденция к увеличению показателя флуктуирующей асимметрии, однако при высоком уровне загрязнения отмечается резкое снижение интегрального показателя флуктуирующей асимметрии, что указывает на дестабилизацию в развитии признаков. В этом случае флуктуирующая асимметрия листьев – это проявление изменчивости под влиянием экстремальных факторов среды, а также одно из проявлений адаптивных реакций *S. alba*.

Структура морфологической изменчивости

На градиенте возрастания неблагоприятных условий произрастания фиксируется увеличение морфологической целостности в развитии признаков и уменьшение изменчивости признаков, что является проявлением адаптивности *S. alba*. В этом случае отмечается скоординированное развитие признаков.

Онтогенетические тактики

При изучении онтогенетических тактик для *S. alba* выявлено проявление разных типов. Характер проявления онтогенетических тактик специфичен и зависит от влияния условий среды. Так, в условиях крайнего стресса с увеличением уровня загрязнения у ряда признаков (ширина листа, индекс листа) наблюдается уменьшение вариабельности признака, что является проявлением адаптивности. Таким образом, для *S. alba* характерно проявление адаптивной изменчивости, направленное на развитие отдельных признаков, наиболее важных в данных условиях и отвечающих за сохранение формы и размера листа.

Онтогенетические стратегии

В большинстве выборок 2011 г. (средний по климатическим показателям год) в сравнении с 2010 г. (экстремальный засушливый год) происходит повышение уровня морфологической интеграции, что связано с благоприятными характеристиками условий произрастания в части увеличения количества осадков. В выборках, выполненных в местах умеренного стресса (2011 г.), наблюдается снижение уровня морфологической интеграции (по сравнению с 2010 г.), что, возможно, является проявлением адаптивности *S. alba*.

Установлено, что условия произрастания оказывают непосредственное влияние на реализацию онтогенетической стратегии. Так, у растений *S. alba*, произрастающих в выборках, выполненных в местах с низким загрязнением, происходит формирование адаптивного потенциала, что способствует проявлению защитной стратегии. В выборках, выполненных в местах с высоким уровнем загрязнения, наблюдается истощение адаптивного потенциала, что характеризуется проявлением защитно-стрессовой стратегии, т. е. в оптимальных условиях роста и развития наблюдается устойчивое проявление защитной стратегии, что характерно для видов-конкурентов в условиях умеренного стресса.

Степень увлажнения и уровень загрязнения выступили в качестве сильных стрессирующих факторов, и именно в этом варианте проявилась потенциальная онтогенетическая стратегия *S. alba*.

Таким образом, между популяциями на градиенте загрязнения для *S. alba* характерно проявление защитно-стрессовой стратегии, а на градиенте увлажнения отмечено преобладание стрессовой компоненты, что проявляется снижением координации в развитии растений.



Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что в целом *S. alba* характеризуется широкой экологической валентностью, а по показателям морфологической изменчивости – стабильной морфологической структурой. Установлено влияние географического, природно-климатического и антропогенного факторов на уровень морфологической интеграции *S. alba*. Так, в оптимальных условиях роста уровень морфологической интеграции может достигать максимальных значений, тогда как экстремальные условия существования способствуют снижению морфологической целостности вида.

Выявлено неоднородное влияние различных факторов стресса (загрязнение, почвенное увлажнение, континентальность климата) на структуру морфологической изменчивости. В зависимости от фактора стресса и силы его воздействия меняется и тип онтогенетической тактики в развитии признаков. Усиление воздействия стресс-фактора способствует увеличению изменчивости признаков (ширина листа, длина черешка), что приводит к изменению выбранной ранее онтогенетической тактики. Отмечено, что при нарастании континентальности изменчивость признака возрастает (ширина листа, длина листа, длина черешка). В условиях умеренного стресса уровень флуктуирующей асимметрии признаков возрастает, а в условиях крайнего стресса снижается, что может быть проявлением адаптивной стратегии *S. alba* в условиях крайнего стресса.

Анализ адаптационной изменчивости морфологических признаков *S. alba* свидетельствует о проявлении разных типов онтогенетических тактик: конвергентная тактика проявляется у признаков в выборках, где основным стрессирующим фактором выступает степень увлажнения; дивергентно-конвергентная тактика проявляется у признаков в выборках, где в качестве основного стресс-фактора выступает уровень загрязнения. Для *S. alba* в условиях стресса отмечена защитно-стрессовая онтогенетическая стратегия. Онтогенетические стратегии *S. alba* характеризуют этот вид как конкурента.

Список литературы

1. Lloyd S. D., Fletcher T. D., Wong T. H. F., Wootton R. M. Assessment of Pollutant Removal Performance in a Bio-filtration System : Preliminary Results // 2nd South Pacific Stormwater Conf.; Rain the Forgotten Resource, 27–29 June 2001, Auckland, New Zealand, 2001. P. 20–30.
2. Кулагин А. А., Шагиева Ю. А. Древесные растения и биологическая консервация промышленных загрязнителей. М. : Наука, 2005. 190 с.
3. Опекунова М. Г., Захарян Л. С. Тяжелые металлы в системе почва – растение как показатель загрязнения окружающей среды в Санкт-Петербурге // Охрана атмосферного воздуха. Атмосфера. 2012. № 1. С. 40–46.
4. Taneer F. B. G., Albert E. Air pollution tolerance indices of plants growing around Umuebulu Gas Flare Station in Rivers State, Nigeria // African Journal of Environmental Science and Technology. 2013. Vol. 7, № 1, January. P. 1–8.
5. Юсфин Ю. С., Леонтьев Л. И., Черноусов П. И. Промышленность и окружающая среда. М. : ИКЦ, 2002. 469 с.
6. Ramdan A. A. Heavy metal pollution and biomonitoring plants in Lake Manzala, Egypt, Pak. // J. Biol. Sci. 2003. Vol. 6, № 13. P. 1108–1117.
7. Чукаева Н. В. Некоторые аспекты использования методик биоиндикации // Успехи современного естествознания. 2011. № 8. С. 78–79.
8. Тарабрин В. П., Игнатенко А. А. О некоторых адаптивных изменениях в аминокислотном обмене растений в период последствия фенола // Дендрозкология, техногенез, вопросы охраны природы / БФАН СССР. Уфа, 1987. С. 70–77.
9. Кулагин А. Ю. Ивы : техногенез и проблемы оптимизации нарушенных ландшафтов. Уфа : Гилем, 1998. 193 с.
10. Кулагин А. Ю., Мокин А. А. Влияние стресса на морфологическую интеграцию в развитии признаков *Salix alba* (L.) // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2012. Т. 12, вып. 2. С. 86–90.
11. Olsen E., Miller R. Morphological integration. Chicago, 1958. 318 p.
12. Злобин Ю. А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1989. 147 с.
13. Зайцев Г. И. Математический анализ биологических данных. М. : Наука, 1991. 182 с.
14. Захаров В. М. Онтогенез и популяция (стабильность развития и популяционная изменчивость) // Экология. 2001. № 3. С. 177–191.
15. Ишбирдин А. Р., Ишмуратова М. М. К оценке виталитета ценопопуляций *Rhodiola imemelica* Boriss. по размерному спектру // Ученые записки НТГСПА. Н. Тагил, 2004. С. 80–85.
16. Zelditch M., Swiderski D., Sheets D., Fink W. Geometric morphometrics for biologist : a primer. Oxford : Elsevier Acad. Press, 2004. 444 p.
17. Гелашвили Д. Б., Лобанова И. В., Ерофеева Е. А. Влияние лесопатологического состояния березы повислой на величину флуктуирующей асимметрии листовой пластинки // Поволжский экологический журнал. 2007. № 2. С. 106–115.



18. Гашева Н. А. Математическое представление формы листа в исследованиях структуры биоразнообразия ив // Вестник ТГУ. Сер. Биология и экология. 2008. Вып. 9. С. 42–46.
19. Суслонов А. В., Светлакова Т. В., Боронникова С. В. Морфологическая изменчивость *Poa pratensis* (L.) при нефтяном загрязнении // Биологические системы : устойчивость, принципы и механизмы функционирования : материалы III Всерос. науч.-практ. конф. Н. Тагил, 2010. С. 229–231.
20. Graham J. H., Whitesell M. J., Fleming M. Fluctuating asymmetry of plant leaves : batch processing with LAMINA and continuous symmetry measures // Symmetry. 2015. 7. P. 255–268. DOI: 10.3390/sym7010255
21. Silva H. V., Alves-Silva E., Santos J. C. On the relationship between fluctuating asymmetry, sunlight exposure, leaf damage and flower set in *Miconia fallax* (Melastomataceae) // Tropical Ecology. 2016. Vol. 57, № 3. P. 419–427.
22. Yuto C. M. M., Lumogdang L., Tabugo S. R. M. Fluctuating asymmetry as an Indicator of Ecological Stress in *Rhinocypha colorata* (Odonata: Chlorocyphidae) in Iligan City, Mindanao, Philippines // Entomology and Applied Science Letters. 2016. Vol. 3, № 1. P. 13–20.
23. Castrence-Gonzales R. Asymmetry in the shape of the carapace of *Scylla serrata* (Forsskal, 1755) collected from Lingayen Gulf in Luzon // Philippines Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences. 2017. Vol. 7, № 3. P. 55–66.
24. Matondo D. A., Demayo C. G. Shapes of the Abdomen Between Sexes in Two Geographically Isolated Populations of *Rana Ranina* Using Landmark-Based Geometric Morphometrics and Multivariate Statistics // Entomology and Applied Science Letters. 2018. Vol. 5, № 3. P. 41–47.
25. Shi P., Zheng X., Ratkowsky D. A., Li Y., Wang P., Cheng L. A Simple Method for Measuring the Bilateral Symmetry of Leaves // Symmetry. 2018. Vol. 10, № 4. P. 118. DOI: <https://doi.org/10.3390/sym10040118>
26. Van Dongen S. Human Bodily Asymmetry Relates to Behavioral Lateralization and May not Reliably Reflect Developmental Instability // Symmetry. 2018. Vol. 10. P. 117. DOI: <https://doi.org/10.3390/sym10040117>
27. Морозов И. П. Защитное лесоразведение в руслах рек М. : Лесная промышленность, 1956. 96 с.
28. Афонин А. А. Изменчивость массовых видов ив Юго-Запада России : теоретическая и прикладная саликология. Saarbrücken : LAM Lambert Academic Publishing, 2011. 182 с.
29. Ивантер Э. В., Коросов А. В. Введение в количественную биологию. Петрозаводск : ПетрГУ, 2003. 304 с.
30. Ростова Н. С. Корреляции : структура и изменчивость. СПб., Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2002. 307 с.
31. Обзор состояния загрязнения природной среды Оренбургской области. 2011 год. URL: <http://gorodmednogorsk.ru/files/docs/ek2011.pdf> (дата обращения: 08.05.2019).
32. Курманова Л. Г., Кулагин А. Ю. Динамика содержания и распределения химических элементов в водах рек Башкирского Зауралья // Вестник Удмурт. ун-та. Биология. Науки о Земле. 2012. Вып. 1. С. 3–8.
33. Мониторинг состояния среды обитания и здоровья населения городского округа город Уфа Республики Башкортостан / под ред. А. А. Кулагина. Уфа : Изд-во БГПУ, 2014. 250 с.
34. Frank D., Klotz S. Biologisch-ökologische Daten zur Flora der DDR. Halle (Saale), 1990. 167 p.

Образец для цитирования:

Кулагин А. Ю., Ишибирдин А. Р., Тагирова О. В. Адаптационная изменчивость ивы белой (*Salix alba* L.) в условиях техногенного загрязнения окружающей среды (регион Южного Урала) // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 90–101. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-90-101>

Adaptive Variability of Willow White (*Salix alba* L.) in the Conditions of Technogenic Pollution of the Environment (South Ural Region)

A. Yu. Kulagin, A. R. Ishbirdin, O. V. Tagirova

Alexey Yu. Kulagin, <https://orcid.org/0000-0001-7574-4547>, Ufa Institute of Biology, Ufa Federal Research Center Russian Academy of Sciences, 69 Oktyabrya Ave., Ufa 450054, Russia; Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, 3A October Revolution St., Ufa 450000, Russia, coolagin@list.ru

Airat R. Ishbirdin, <https://orcid.org/0000-0003-4815-145X>, Bashkir State University, 32 Z Validi St., Ufa 450076, Russia, ishbirdin@mail.ru

Olesya V. Tagirova, <https://orcid.org/0000-0003-1615-7005>, Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, 3A October Revolution St., Ufa 450000, Russia, olecyi@mail.ru

The peculiarities of adaptation and variability of *Salix alba* L. at the morphological level were studied in extreme natural and technogenic conditions of the Southern Urals. It was found that *Salix alba* is characterized by a wide ecological valence, and in terms of morphological variability – is stable morphological structure. The influence of geographical, climatic and anthropogenic factors on the level of morphological integration of *Salix alba* was revealed. Thus, under optimal growth conditions, the level of morphological integration can reach maximum values, while extreme conditions of existence contribute to the reduction of the morphological integrity of the species. The heterogeneous influence of various stress factors (pollution, soil moisture, continental climate) on the structure of morphological variability was revealed. Depending on the stress factor and the strength of its impact, the type of ontogenetic tactics in the development of signs also changes. Under moderate stress, the level of fluctuating asymmetry increases, and under extreme stress, the level of fluctuating asymmetry decreases, which may be a manifestation of the adaptive strategy of *Salix alba* under extreme



stress. The analysis of adaptive variability of *Salix alba* morphological traits testifies to the manifestation of different types of ontogenetic tactics: convergent tactics is manifested in traits in the samples, where the main stressful factor is the degree of moisture; divergent/convergent tactics is manifested in the features in the samples, where the main stress factor is the level of pollution. For *Salix alba* under stress the protective stress ontogenetic strategy is marked. Ontogenetic strategies of *Salix alba* characterize this species as a competitor.

Keywords: adaptation, variability, ontogenesis, *Salix alba*, extreme environmental factors, Southern Urals.

References

1. Lloyd S. D., Fletcher T. D., Wong T. H. F., Wootton R. M. Assessment of Pollutant Removal Performance in a Bio-filtration System: Preliminary Results. *2nd South Pacific Stormwater Conf.; Rain the Forgotten Resource*, 27–29 June 2001, Auckland, New Zealand, 2001, pp. 20–30.
2. Kulagin A. A., Shagieva Yu. A. *Drevesnye rasteniya i biologicheskaya konservatsiya promyshlenikh zagryaznitelei* [Woody plants and biological conservation industrial pollutants]. Moscow, Nauka Publ., 2005. 190 p.
3. Opekunova M. G., Zakharyan L. S. Heavy metals in the soil-plant system as an indicator of environmental pollution in St. Petersburg. *Protection of Atmospheric Air. Atmosphere*, 2012, no. 1, pp. 40–46 (in Russian).
4. Tanee F. B. G., Albert E. Air pollution tolerance indices of plants growing around Umuebulu Gas Flare Station in Rivers State, Nigeria. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 2013, vol. 7, no. 1, January, pp. 1–8.
5. Jusfin S. Yu., Leont'ev L. I., Chernousov P. I. *Promyshlennost' i okruzhayushchaya sreda* [The Industry and the environment]. Moscow, IKTs Publ., 2002. 469 p. (in Russian).
6. Ramdan A. A. Heavy metal pollution and biomonitoring plants in Lake Manzala, Egypt, Pak. *J. Biol. Sci.*, 2003, vol. 6, no. 13, pp. 1108–1117.
7. Chukaeva N. V. Some aspects of the use of bioindication techniques. *Advances in Modern Natural Science*, 2011, no. 8, pp. 78–79 (in Russian).
8. Tarabrin V. P., Ignatenko A. A. O nekotorykh adaptivnykh izmeneniyakh v aminokislotnom obmene rasteniy v period posledstviy fenola [On some adaptive changes in amino acid metabolism of plants during the aftereffect of phenol]. In: *Dendroecologiya, tehnogenez, voprosy ohrany prirody* [Dendroecology, technogenesis, issues of nature protection]. Ufa, BFAN USSR, 1987, pp. 70–77 (in Russian).
9. Kulagin A. Yu. *Ivy: tekhnogenez i problemy optimizatsii narushennykh landshaftov* [Ivy: technogenesis and optimization problems of disturbed landscapes]. Ufa, Gilem Publ., 1998. 193 p. (in Russian).
10. Kulagin A. Yu., Mokin A. A. The Influence of stress on morphological integration in the development of *Salix alba* (L.) traits. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2012, vol. 12, iss. 2, pp. 86–90 (in Russian).
11. Olsen E., Miller R. *Morphological integration*. Chicago, 1958. 318 p.
12. Zlobin Y. A. *Printsipy i metody izucheniya tsenoticheskikh populyatsii rastenii* [Principles and methods of studying coenotic populations of plants]. Kazan, Kazan University Press, 1989. 147 p. (in Russian).
13. Zaitsev G. I. *Matematicheskiy analiz biologicheskikh dannykh* [Mathematical analysis of biological data]. Moscow, Nauka Publ., 1991. 182 p. (in Russian).
14. Zakharov V. M. Ontogenesis and population (stability of development and population variability). *Ecology*, 2001, no. 3, pp. 177–191 (in Russian).
15. Ishbirdin A. R., Ishmuratova M. M. Assessment of the vitality of coenopopulations of *Rhodiola iremelica* Bo-riss. on the size spectrum. *Scientific Notes of NTGSPA*, N. Tagil, 2004, pp. 80–85 (in Russian).
16. Zelditch M., Swiderski D., Sheets D., Fink W. *Geometric morphometrics for biologist : a primer*. Oxford, Elsevier Acad. Press, 2004. 444 p.
17. Gelashvili D. B., Lobanova I. V., Erofeeva E. A. Influence of forest pathology of the hanging birch on the value of fluctuating asymmetry of the leaf blade. *Povolzhskiy Journal Ecology*, 2007, no. 2, pp. 106–115 (in Russian).
18. Gasheva N. A. A mathematical representation of leaf shape in studies of the structure of biodiversity of salix. *Bulletin of the Tver State University. Ser. Biology and Ecology*, 2008, vol. 9, pp. 42–46 (in Russian).
19. Suslonov A.V., Svetlakova T. V., Boronnikova S. V. Morfologicheskaya izmenchivost *Poa pratensis* (L.) pri neftyanom zagryaznenii [Morphological variability of *Poa pratensis* (L.) in oil pollution]. *Biologicheskie sistemy: ustoychivost, prinzipy i mekhanizmy funkcionirovaniya: materialy III Vseros. nauch.-prakt. konf.* [Biological systems: stability, principles and mechanisms of functioning: Proceedings of the III all-Russian scientific-practical conference]. Nizhny Tagil, 2010, pp. 229–231 (in Russian).
20. Graham J. H., Whitesell M. J., Fleming M. Fluctuating asymmetry of plant leaves: batch processing with LAMINA and continuous symmetry measures. *Symmetry*, 2015, no. 7, pp. 255–268. DOI: 10.3390/sym7010255
21. Silva H. V., Alves-Silva E., Santos J. C. On the relationship between fluctuating asymmetry, sunlight exposure, leaf damage and flower set in *Miconia fallax* (Melastomataceae). *Tropical Ecology*, 2016, vol. 57, no. 3, pp. 419–427.
22. Yuto C. M. M., Lumogdang L., Tabugo S. R. M. Fluctuating asymmetry as an Indicator of Ecological Stress in *Rhinocypha colorata* (Odonata: Chlorocyphidae) in Iligan City, Mindanao, Philippines. *Entomology and Applied Science Letters*, 2016, vol. 3, no. 1, pp. 13–20.
23. Castrence-Gonzales R. Asymmetry in the shape of the carapace of *Scylla serrata* (Forsskal, 1755) collected from Lingayen Gulf in Luzon. *Philippines Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 2017, vol. 7, no. 3, pp. 55–66.
24. Matondo D. A., Demayo C. G. Shapes of the Abdomen Between Sexes in Two Geographically Isolated Popula-



- tions of *Rana ranina* Using Landmark-Based Geometric Morphometrics and Multivariate Statistics. *Entomology and Applied Science Letters*, 2018, vol. 5, no. 3, pp. 41–47.
25. Shi P., Zheng X., Ratkowsky D. A., Li Y., Wang P., Cheng L. A Simple Method for Measuring the Bilateral Symmetry of Leaves. *Symmetry*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 118. DOI: <https://doi.org/10.3390/sym10040118>
26. Van Dongen S. Human Bodily Asymmetry Relates to Behavioral Lateralization and May not Reliably Reflect Developmental Instability. *Symmetry*, 2018, vol. 10, pp. 117. DOI: <https://doi.org/10.3390/sym10040117>
27. Morozov I. R. *Zaschitnoe lesorazvedenie v ruslakh rek.* [Protective afforestation in riverbeds]. Moscow, Les. prom-st' Publ., 1956. 96 p. (in Russian).
28. Afonin A. A. *Izmenchivost' massovykh vidov iv Yugo-Zapada Rossii: Teoreticheskaya i prikladnaya kalikologiya* [Variability of mass species of willows South-West of Russia: Theoretical and applied salesology]. Saarbrücken, LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 182 p. (in Russian).
29. Ivanter E. V., Korosov A. V. *Vvedenie v kolichestvennyu biologiyu* [Introduction in quantitative biology]. Petrozavodsk, Petrozavodsk State University, 2003. 304 p. (in Russian).
30. Rostova N. S. *Korrelyatsii: struktura i izmenchivost* [Correlations: structure and variability]. St. Petersburg, Izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2002. 307 p. (in Russian).
31. *Obzor sostoyaniya zagryazneniya prirodnoy sredy Orenburgskoy oblasti 2011 god* (Review of the state of environmental pollution of the Orenburg region in 2011). Available at: <http://gorodmednogorsk.ru/files/docs/ek2011.pdf> (accessed 8 May 2019).
32. Kurmanova L. G., Kulagin A. Yu. Dynamics of the content and distribution of chemical elements in the waters of the rivers of the Bashkir TRANS-Urals. *Bulletin of the Udmurt University. Biology. Earth Science*, 2012, vol. 1, pp. 3–8 (in Russian).
33. Monitoring sostoyaniya sredy obytaniya i zdorovya naseleniya gorodskogo okruga gorod Ufa Respubliki Bashkortostan [Monitoring of the habitat and health of the population of the urban district of Ufa, Republic of Bashkortostan]. A. A. Kulagin, ed. Ufa, Izd-vo BSPU, 2014. 250 p. (in Russian).
34. Frank D., Klotz S. *Biologisch-okologische Daten zur Flora der DDR*. Halle (Saale), 1990. 167 p.

Cite this article as:

Kulagin A. Yu., Ishbirdin A. R., Tagirova O. V. Adaptive Variability of Willow White (*Salix alba* L.) in the Conditions of Technogenic Pollution of the Environment (South Ural Region). *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 90–101 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-90-101>



УДК 574.24:615.322

Оценка радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья Воронежской области на примере цветков пижмы обыкновенной

Н. А. Дьякова

Дьякова Нина Алексеевна, кандидат биологических наук, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии, Воронежский государственный университет, Ninotchka_V89@mail.ru

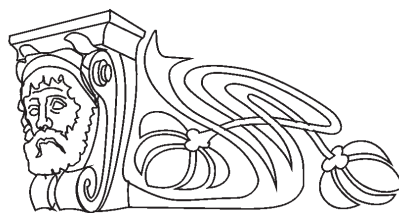
Воронежская область традиционно является важнейшим районом растениеводства и земледелия. Цель исследования – изучение загрязнения естественными и искусственными радионуклидами лекарственного растительного сырья в Воронежском регионе на примере цветков пижмы обыкновенной, собранных по всей территории области в урбо- и агроэкосистемах, испытывающих на себе различное антропогенное воздействие. В рамках проведения исследования в 36 образцах лекарственного растительного сырья и верхних слоев почв, на которых произрастали растения, была определена активность искусственных и природных радионуклидов (стронций-90, цезий-137, калий-40, торий-232, радий-226). Все образцы удовлетворяют имеющимся требованиям нормативной документации по активности радионуклидов. Чтобы оценить накопление радионуклидов из почв в цветках пижмы обыкновенной, использовали коэффициенты накопления. Среднее значение коэффициента накопления стронция-90 составило 0,59, в разных образцах он варьировал от 0,47 до 0,70. Коэффициенты накопления цезия-137 колебались от 0,55 до 0,94 при среднем 0,70. Для тория-232 средний коэффициент накопления в цветках пижмы обыкновенной равен 0,17 и принимал значения в изучаемых образцах от 0,11 до 0,23. Для калия-40 средний коэффициент накопления в сырье составил 0,90 и варьировал от 0,72 до 1,15, а для радия-226 – 0,46 при варьировании от 0,38 до 0,68. Таким образом, в наибольшей степени в цветках пижмы обыкновенной накапливаются цезий-137 и калий-40. По степени накопления того или иного радионуклида в растительном сырье пижмы обыкновенной можно судить о содержании радионуклидов в почве.

Ключевые слова: Центральное Черноземье, пижма обыкновенная, радионуклиды, коэффициент накопления.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-102-108>

Введение

Урбанизация – важнейшая социально-экологическая проблема современного мира. В процессе роста и становления городов природные экосистемы территорий, занимаемых ими и близлежащих к ним, постепенно изменяются, при этом формируются новые антропогенные экосистемы со своими особенностями техногенного воздействия, характеризующегося изменением состава атмосферного воздуха, почв и водных объектов [1, 2].

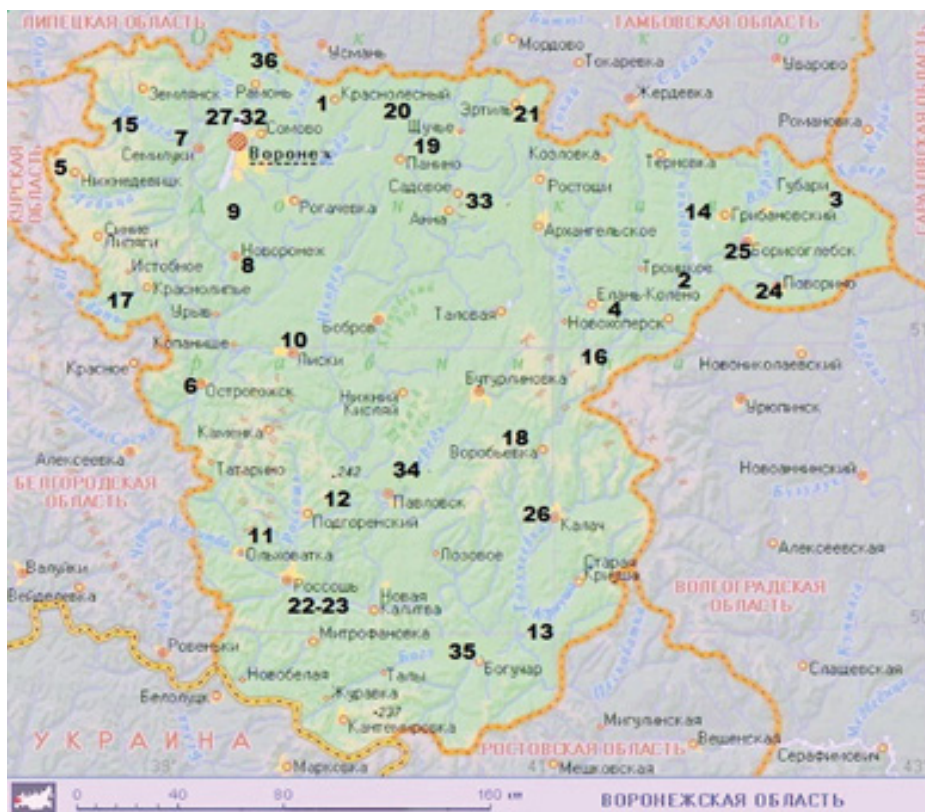


Воронежская область традиционно является важнейшим районом растениеводства и земледелия. Однако освоение минеральных ресурсов, активная химизация в сельском хозяйстве, последствия Чернобыльской аварии актуализировали вопрос снабжения пищевой промышленности безопасным и эффективным растительным сырьем [3, 4]. Некачественное растительное сырье и получаемые из него продукты являются важными источниками поступления различных экотоксикантов, в частности радионуклидов, в организм человека [5].

Цель исследования – изучение загрязнения естественными и искусственными радионуклидами лекарственного растительного сырья пижмы обыкновенной, собранного по всей территории Воронежской области в урбо- и агроэкосистемах, испытывающих на себе различное антропогенное воздействие.

Материалы и методы

Выбор территорий для сбора образцов в Воронежской области – среднестатистическом регионе Центрального Черноземья – обусловлен особенностями воздействия человека (рисунок): в качестве сравнения (фона) – заповедные территории (Воронежский природный биосферный заповедник (1); Хоперский государственный природный заповедник (2, 3); зона крупного месторождения сульфидных медно-никелевых руд (4); районы, находящиеся в зоне загрязнения в результате аварии на Чернобыльской АЭС (5–7); атомная электростанция (АЭС) (8); высоковольтные линии электропередач (ВЛЭ) (9); районы активной сельскохозяйственной деятельности (10–22); промышленные химические предприятия) (23, 24, 28); малые города с развитой инфраструктурой: Борисоглебск (25), Калач (26); теплоэлектроцентраль (ТЭЦ) (27); городское водохранилище (29); аэропорт (30); ул. Ленинградская, г. Воронеж (31). Также проводили отбор вдоль дорог разной степени загруженности и в разных природных зонах: лесная зона (Рамонский район) (32) – трасса М4 «Дон»; лесостепная зона (Аннинский район) (33) – трасса А 144



Карта заготовки лекарственного растительного сырья (цифры расшифрованы выше)
Map of the preparation of medicinal vegetable raw materials (figures deciphered above)

«Курск – Саратов», степная зона (Павловский район) (34) – трасса М4 «Дон»; проселочная автомобильная дорога малой загруженности (Богучарский район) (35) и железнодорожные пути (Рамонский район) (36).

Объектом исследования были выбраны цветки пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.). Пижма обыкновенная является многолетним синантропным растением, произрастающим в Воронежской области повсеместно [6]. Кроме того, для исследования механизма загрязнения растительного сырья для анализа отбирали пробы верхних слоев почв (с глубины 0–10 см от поверхности) [7].

Таким образом, было отобрано по 36 образцов лекарственного растительного сырья и верхних слоев почв, на которых произрастали растения. Определение содержания искусственных и естественных радионуклидов в цветках пижмы обыкновенной и в верхних слоях почв проводили с использованием спектрометра-радиометра МКГБ-01 «РАДЭК». Изучали активность естественных (калий-40, торий-232, радий-226) и основных искусственных (стронций-90, цезий-137) радионуклидов [7]. Каждое определение проводили трехкратно. Данные, полученные в

ходе исследования изучаемых образцов на содержание радионуклидов, статистически обрабатывали с помощью программы «Microsoft Excel».

Чтобы оценить возможность накопления из почвы различных радионуклидов в цветках пижмы обыкновенной, использовали коэффициент накопления (КН), рассчитанный по формуле:

$$КН = \frac{C_{\text{сырье}}}{C_{\text{почва}}},$$

где $C_{\text{сырье}}$ – активность радионуклида в образце цветков пижмы обыкновенной, Бк/кг; $C_{\text{почва}}$ – активность радионуклида в верхних слоях почвы, Бк/кг [1].

Результаты и их обсуждение

Определяемые показатели активности радионуклидов в цветках пижмы обыкновенной приведены в табл. 1.

Результаты исследования растительного сырья показали соответствие образцов сырья пижмы обыкновенной требованиям нормативной документации по содержанию искусственных радионуклидов [7]. Содержание естественных радионуклидов в растительном сырье в настоящее время не нормируется.



Таблица 1 / Table 1

**Активность радионуклидов в образцах цветков пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.)
Radionuclide activity in samples of common pyjma flowers (*Tanacetum vulgare* L.)**

№	Район сбора / Area of collecting	Активность радионуклидов, Бк/кг / Activity of radionuclides, Bq/kg				
		Стронций-90 / Strontium-90	Цезий-137 / Caesium-137	Торий-232 / Thorium-232	Калий-40 / Potassium-40	Радий-226 / Radium-226
1	Воронежский биосферный заповедник / Voronezh biosphere reserve	3,2±0,8	38,3±4,2	6,7±1,9	284±45	3,0±0,9
2	Хоперский заповедник / Khopyor reserve	3,1±0,5	18,7±3,9	6,2±1,5	315±32	3,1±0,5
3	Борисоглебский район / Borisoglebsk district	3,0±0,4	19,4±1,9	6,3±2,4	376±63	2,8±0,4
4	с. Елань-Колено // village of Elan-Koleno	2,8±0,7	21,2±4,8	6,4±3,0	384±28	3,0±0,6
5	с. Нижнедевицк / village of Nizhnedevitsk	5,6±0,4	27,6±3,8	6,0±2,4	415±72	3,8±0,8
6	г. Острогжск / city of Ostrogzhsk	4,1±0,6	29,5±4,2	7,8±3,9	511±73	3,9±1,0
7	г. Семилуки / city of Semiluki	4,3±0,7	36,4±6,3	7,6±2,7	486±80	4,1±0,5
8	г. Нововоронеж / city of Novovoronezh	2,6±0,5	41,2±4,2	8,3±3,6	415±53	3,7±0,7
9	ВЛЭ (Нововоронежский городской округ) / High-voltage power transmission lines (Novovoronezhsky city district)	4,2±0,6	37,5±5,2	6,0±1,7	408±43	4,0±0,6
10	Лискинский р-н / Liskinsky district	2,4±0,4	29,6±3,0	5,7±3,0	297±62	3,6±0,7
11	Ольховатский р-н / Olkhovatsky district	4,1±0,8	30,0±4,2	5,2±2,2	473±52	3,7±0,4
12	Подгоренский р-н / Podgorensky district	4,4±0,6	31,2±4,0	5,0±1,9	549±48	3,6±0,6
13	Петропавловский р-н / Peter and Paul district	3,8±0,8	21,8±3,8	7,4±2,9	532±63	3,9±0,8
14	Грибановский р-н / Gribanovsky district	3,9±0,9	16,3±2,8	7,2±3,3	422±61	4,3±0,5
15	Хохольский р-н / Hokholsky district	5,1±1,0	34,5±4,5	7,9±1,6	521±72	4,2±1,0
16	Новохоперский р-н / New Khopyor district	3,7±0,6	20,2±1,9	7,6±3,7	434±70	4,5±1,2
17	Репьевский р-н / Repyevsky district	3,9±0,8	34,1±4,0	8,1±2,5	502±61	4,0±0,7
18	Воробьевский р-н / Vorobyevsky district	3,2±0,5	16,3±2,7	6,8±3,1	427±34	3,7±0,8
19	Панинский р-н / Paninsky district	3,8±0,7	29,1±2,8	6,2±4,4	444±65	3,6±0,6
20	Верхнехавский р-н / Verkhnekhavsky district	4,5±0,6	30,4±5,2	6,0±2,0	423±73	3,9±0,7
21	г. Эртиль / city of Ertil	4,7±0,6	22,1±4,8	5,9±3,8	425±70	4,2±0,5
22	Россошанский район / Rossosh district	4,0±0,8	27,9±3,4	5,4±2,2	487±64	3,7±0,6
23	Вблизи ОАО «Минудобрения» (г. Россошь) / Near OJSC «Minudobriya» (city of Rossoch)	4,0±0,4	26,1±3,3	5,6±1,7	509±65	3,8±0,6
24	Вблизи ООО «Бормаш» (г. Поворино) / Near LLC «Bormash» (city of Povorino)	3,0±0,7	15,4±1,8	4,2±1,2	367±48	4,0±0,7
25	г. Борисоглебск / city of Borisoglebsk	3,2±0,4	16,2±1,5	5,7±2,0	395±83	4,5±0,5
26	г. Калач / city of Kalach	4,2±0,9	17,5±3,9	5,9±3,3	518±45	4,1±0,8
27	Вблизи ТЭЦ «ВОГРЭС» (г. Воронеж) / Near «VOGRES» Thermal Power Plant (city of Voronezh)	4,0±1,0	52,1±5,9	7,3±1,8	627±90	5,7±0,9
28	Вблизи ООО «Сибур» (г. Воронеж) / Near LLC «Sibur» (city of Voronezh)	4,5±1,2	48,4±3,0	6,9±2,6	601±83	5,2±1,2
29	Вдоль водохранилища (г. Воронеж) / Along the reservoir (city of Voronezh)	4,4±0,5	42,6±5,7	7,2±1,7	594±67	5,1±1,0
30	Вблизи аэропорта / Near the airport	3,2±0,4	28,4±4,1	5,4±2,8	387±75	4,1±0,3



Окончание табл. 1 / End of the table 1

№	Район сбора / Area of collecting	Активность радионуклидов, Бк/кг / Activity of radionuclides, Bq/kg				
		Стронций-90 / Strontium-90	Цезий-137 / Caesium-137	Торий-232 / Thorium-232	Калий-40 / Potassium-40	Радий-226 / Radium-226
31	Улица, г. Воронеж (ул. Ленинградская) / city of Voronezh Street (Leningrad Str.)	5,0±0,7	46,2±2,8	7,6±3,8	611±49	5,7±0,6
32	Вдоль трассы М4 (Рамонский р-н) / Along the M4 route (Ramon district)	4,0±0,7	37,2±6,2	3,8±2,2	374±60	3,8±0,8
33	Вдоль трассы А144 (Аннинский р-н) / Along the А144 route (Anna district)	2,8±0,5	35,4±6,3	5,7±3,6	418±73	2,9±0,3
34	Вдоль трассы М4 (Павловский р-н) / Along the M4 route (Pavlovsk district)	2,1±0,6	29,7±3,5	5,3±2,8	333±58	3,4±0,4
35	Вдоль нескоростной дороги (Богучарский р-н) / Along the non-high-speed road (Boguchar district)	3,1±0,8	17,6±4,6	6,1±1,6	472±45	3,8±0,5
36	Вдоль железной дороги / Along the railroad	4,3±0,6	25,5±2,7	6,0±3,1	364±56	3,4±0,7
Среднее значение / Average value		3,5	3,8	29,2	6,3	447
Предельно допустимое содержание / Maximum permissible contents		200	400	–	–	–

Для оценки накопления искусственных и природных радионуклидов из почв в цветках пижмы обыкновенной рассчитывались коэффициенты накопления (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

**Коэффициенты накопления радионуклидов в цветках пижмы обыкновенной (*Tanacetum vulgare* L.)
Radionuclide accumulation coefficients in common pyjma flowers (*Tanacetum vulgare* L.)**

№	Район сбора / Area of collecting	Коэффициент накопления радионуклидов / Coefficients of accumulation of radionuclides				
		Стронций-90 / Strontium-90	Цезий-137 / Caesium-137	Торий-232 / Thorium-232	Калий-40 / Potassium-40	Радий-226 / Radium-226
1	Воронежский биосферный заповедник / Voronezh biosphere reserve	0,47	0,74	0,21	0,91	0,56
2	Хоперский заповедник / Khopyor reserve	0,58	0,78	0,19	0,72	0,60
3	Борисоглебский район / Borisoglebsk district	0,60	0,94	0,21	0,92	0,68
4	с. Елань-Колено // village of Elan-Koleno	0,60	0,82	0,17	0,83	0,45
5	с. Нижнедевицк / village of Nizhnedevitsk	0,62	0,55	0,20	0,86	0,42
6	г. Острогожск / city of Ostrogozhsk	0,58	0,59	0,19	0,86	0,40
7	г. Семилуки / city of Semiluki	0,55	0,61	0,21	0,96	0,37
8	г. Нововоронеж / city of Novovoronezh	0,62	0,71	0,20	0,85	0,41
9	ВЛЭ (Нововоронежский городской округ) / High-voltage power transmission lines (Novovoronezhsky city district)	0,63	0,63	0,19	0,85	0,40
10	Лискинский р-н / Liskinsky district	0,56	0,68	0,23	0,87	0,44
11	Ольховатский р-н / Olkhovatsky district	0,68	0,72	0,12	0,96	0,43
12	Подгоренский р-н / Podgorensky district	0,65	0,77	0,12	0,94	0,44
13	Петропавловский р-н / Peter and Paul district	0,70	0,83	0,20	0,94	0,42
14	Грибановский р-н / Gribanovsky district	0,68	0,68	0,18	0,92	0,44
15	Хохольский р-н / Hokholsky district	0,65	0,66	0,19	0,92	0,42



Окончание табл. 2 / End of the table 2

№	Район сбора / Area of collecting	Коэффициенты накопления радионуклидов / Coefficients of accumulation of radionuclides				
		Стронций-90 / Strontium-90	Цезий-137 / Caesium-137	Торий-232 / Thorium-232	Калий-40 / Potassium-40	Радий-226 / Radium-226
16	Новохоперский р-н / New Khopyor district	0,60	0,82	0,18	0,91	0,43
17	Репьевский р-н / Repyevsky district	0,50	0,67	0,23	0,99	0,45
18	Воробьевский р-н / Vorobyevsky district	0,60	0,76	0,19	0,97	0,44
19	Панинский р-н / Paninsky district	0,54	0,68	0,13	0,92	0,37
20	Верхнехавский р-н / Verkhnekhavsky district	0,54	0,57	0,12	0,87	0,45
21	г. Эртиль / city of Ertil	0,54	0,72	0,15	0,89	0,45
22	Россошанский район / Rossosh district	0,60	0,64	0,13	0,84	0,45
23	Вблизи ОАО «Минудобрения» (г. Россошь) / Near OJSC «Minudobriya» (city of Rossoch)	0,63	0,64	0,13	0,88	0,43
24	Вблизи ООО «Бормаш» (г. Поворино) / Near LLC «Bormash» (city of Povorino)	0,58	0,65	0,15	0,96	0,44
25	г. Борисоглебск / city of Borisoglebsk	0,60	0,65	0,18	0,92	0,54
26	г. Калач / city of Kalach	0,62	0,71	0,16	0,96	0,51
27	Вблизи ТЭЦ «ВОГРЭС» (г. Воронеж) / Near «VOGRES» Thermal Power Plant (city of Voronezh)	0,63	0,70	0,14	0,70	0,42
28	Вблизи ООО «Сибур» (г. Воронеж) / Near LLC «Sibur» (city of Voronezh)	0,64	0,67	0,14	0,74	0,39
29	Вдоль водохранилища (г. Воронеж) / Along the reservoir (city of Voronezh)	0,59	0,60	0,15	0,73	0,38
30	Вблизи аэропорта / Near the airport	0,54	0,62	0,15	0,99	0,51
31	Улица г. Воронеж (ул. Ленинградская) / city of Voronezh Street (Leningrad Str.)	0,63	0,65	0,16	0,75	0,44
32	Вдоль трассы М4 (Рамонский р-н) / Along the M4 route (Ramon district)	0,59	0,69	0,11	1,02	0,49
33	Вдоль трассы А144 (Аннинский р-н) / Along the A144 route (Anna district)	0,54	0,68	0,14	0,91	0,62
34	Вдоль трассы М4 (Павловский р-н) / Along the M4 route (Pavlovsk district)	0,46	0,70	0,19	0,95	0,49
35	Вдоль нескоростной дороги (Богучарский р-н) / Along the non-high-speed road (Boguchar district)	0,57	0,86	0,16	1,15	0,41
36	Вдоль железной дороги / Along the railroad	0,60	0,74	0,18	1,07	0,44
Среднее значение / Average value		0,59	0,70	0,17	0,90	0,46

Среднее значение коэффициента накопления стронция-90 составило 0,59, в разных образцах области он варьировал от 0,47 до 0,70. Коэффициент накопления цезия-137 колебался от 0,55 до 0,94 при среднем 0,70. Для тория-232 средний коэффициент накопления в цветках пижмы обыкновенной равен 0,17 и принимал значения в изучаемых образцах от 0,11 до 0,23. Для калия-40 средний коэффициент накопления

в сырье составил 0,90 и варьировал 0,72 до 1,15, а для радия-226 – 0,46 при варьировании от 0,38 до 0,68.

Таким образом, в наибольшей степени в цветках пижмы обыкновенной накапливаются цезий-137 и калий-40. Всасывание растением цезия-137 и калия-40 из почвы связывают с поведением обменного калия. Известно, что в растениях, в которых накапливаются высокие



концентрации калия, обычно также содержится значительное количество цезия-137. Калий-40 накапливается в растительных организмах аналогично его нерадиоактивным изотопам и в концентрациях, прямо пропорциональных концентрациям в природе. Калий и цезий – элементы одной группы периодической системы – имеют одинаковые механизмы поступления из почвы в растения и транспортировки в их тканях. Таким образом, накопление цезия-137 в определенных органах растения тесно связано с калием, в том числе с калием-40.

Заключение

Конкретный вид растения может служить в биоиндикационных целях. По степени накопления того или иного радионуклида в растительном сырье пижмы обыкновенной можно судить о содержании радионуклидов в почве. Было проанализировано 36 образцов цветков пижмы обыкновенной, собранных в различных по уровню антропогенного воздействия районах Воронежской области, на предмет активности содержащихся в них естественных и искусственных радионуклидов. Все исследуемые образцы оказались соответствующими требованиям нормативной документации. Выявлено, что в большей степени в цветках пижмы обыкновенной накапливаются из почв цезий-137 и

калий-40 (средние коэффициенты накопления составили 0,70 и 0,90 для цезия-137 и калия-40 соответственно).

Список литературы

1. Дьякова Н. А. Эффективность и радиационная безопасность лекарственного растительного сырья подорожника большого, собранного в Центральном Черноземье // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2018. № 3. С. 140–143.
2. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия. М. : Логос, 2011. 628 с.
3. Buszewski B., Jastrzebska A., Kowalkowski T. Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Torun // Poland Polish Journal of Environmental Studies. 2000. Vol. 9, № 6. P. 511–515.
4. Шугабаева Г. Н. Тяжелые металлы в почвах некоторых районов г. Тюмени // Вестник ТюмГУ. Экология и природопользование. 2015. Т. 1, № 2. С. 92–102.
5. Терешкина О. И., Рудакова И. П., Самылина И. А. Оценка риска радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья // Фармация. 2011. № 7. С. 3–6.
6. Williams C. A., Harborne J. B., Eagles J. Variations in lipophilic and polar flavonoids in the genus *Tanacetum* // Phytochemistry. 1999. № 52. P. 1301–1306.
7. Государственная фармакопея Российской Федерации. 14-е изд. М. : ФЭМБ, 2018. Т. 2. С. 2303–2323.

Образец для цитирования:

Дьякова Н. А. Оценка радионуклидного загрязнения лекарственного растительного сырья Воронежской области на примере цветков пижмы обыкновенной // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 102–108. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-102-108>

Assessment of Radionuclide Pollution of Medicinal Vegetable Raw Materials of the Voronezh Region on the Example of Flowers of Pizhma Ordinary

N. A. Dyakova

Nina A. Dyakova, <https://orcid.org/0000-0002-0766-3881>, Voronezh State University, 1 University Sq., Voronezh 394006, Russia, Ninochka_V89@mail.ru

The Voronezh region traditionally is the most important region of crop production and agriculture. A research objective was the study of pollution by natural and artificial radionuclides of medicinal vegetable raw materials in the Voronezh region on flowers of a tansy ordinary, collected across all territory of the area in urbo-and the agroecosystems which are affected by various anthropogenic influence. By carrying out research in 36 samples of medicinal vegetable raw materials and the top layers of soils on which plants grew, the activity of artificial and natural radio-

nuclides (strontium-90, caesium-137, potassium-40, thorium-232, radium-226) was defined. All samples meet the available requirements of standard documentation on activity of radionuclides. To estimate the accumulation of radionuclides from soils flowers of a tansy ordinary were used to measure the accumulation coefficients. The average value of coefficient of accumulation of strontium-90 was 0.59, in different samples of area it varied from 0.47 to 0.70. Coefficients of accumulation of caesium-137 fluctuated from 0.55 to 0.94 at an average 0.70. For thorium-232 the average coefficient of accumulation in flowers of a tansy ordinary is 0.17 and values in the studied samples ranged from 0.11 to 0.23. For potassium-40 the average coefficient of accumulation in raw materials was 0.90 and varied from 0.72 up to 1.15, and for radium-226 – 0.46 with a variation from 0.38 to 0.68. Thus, most in flowers of a tansy ordinary caesium-137 and potassium-40 collect. By the extent of accumulation of this or that radionuclide in vegetable raw materials of a tansy ordinary it is possible to judge the content of radionuclides in the soil.

Keywords: Central Black Earth, ordinary tansy, radionuclides, accumulation coefficient.



References

1. D'yakova N. A. Effectiveness and radiation safety of medicinal vegetable raw materials of a plantain big, collected in the Central Black Earth. *Drug Development and Registration*, 2018, no. 3, pp. 140–143 (in Russian).
2. Alekseyenko V. A. *Ekologicheskaya geokhimiya* [Ecological geochemistry]. Moscow, Logos Publ., 2011. 628 p. (in Russian).
3. Buszewski B., Jastrzebska A., Kowalkowski T. Monitoring of Selected Heavy Metals Uptake by Plants and Soils in the Area of Torun. *Poland Polish Journal of Environmental Studies*, 2000, vol. 9, no. 6, pp. 511–515.
4. Shigabayeva G. N. Heavy metals in soils of some districts of Tyumen. *Tyumen State University Herald. Natural Resource and Ecology*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 92–102 (in Russian).
5. Tereshkina O. I., Rudakova I. P., Samylina I. A. Assessment of risk of radio nuclide pollution of medicinal vegetable raw materials. *Farmacya*, 2011, no. 7, pp. 3–6 (in Russian).
6. Williams C. A., Harborne J. B., Eagles J. Variations in lipophilic and polar flavonoids in the genus *Tanacetum*. *Phytochemistry*, 1999, no. 52, pp. 1301–1306.
7. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii* [State pharmacopeia of the Russian Federation]. 14 ed. Moscow, Federal Electronic Medical Library, 2018, vol. 2, pp. 2303–2323 (in Russian).

Cite this article as:

Dyakova N. A. Assessment of Radionuclide Pollution of Medicinal Vegetable Raw Materials of the Voronezh Region on the Example of Flowers of Pizhma Ordinary. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 102–108 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-102-108>



УДК 639.113.2

Динамика численности европейского барсука (*Meles meles L.*) в Саратовском Правобережье за 2011–2018 годы

О. Д. Бохина

Бохина Оксана Дмитриевна, аспирант кафедры ботаники и экологии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, oksana@bokhina.ru

Европейский барсук *Meles meles* (Linnaeus, 1758) является самым крупным промысловым представителем семейства кунных в европейской части России. Восточная часть ареала европейского подвида *M. meles meles*, являвшаяся районом исследования, приурочена к Саратовскому Правобережью. Участок характеризуется разнообразными биотопическими, орографическими и антропогенными условиями, оказывающими влияние на численность барсука, его пространственное распределение по территории и структуру популяции. В статье проанализирована численность европейского барсука. Средняя численность барсука на территории Саратовского Правобережья за 8 лет составила 2676 особей (max = 2971 в 2014 г; min = 2341 в 2018 г.). Распределение особей в популяциях в пределах рассматриваемой территории неравномерное при средней плотности 6,25 особи на 100 км² (0,05 особей/км²). С 2014 г. численность животных имеет тенденцию к снижению и сокращается в среднем на 157,5 особи/год. В меньшей степени это касается районов с большим количеством оврагов и балок с хорошо дренированными почвами. На исследованной территории выделяются 4 типа семей: групповая, полигиническая, моногамная и неполная. Наиболее распространен полигинический тип отношений, который выявлен в 49% групп. Основные причины сокращения численности барсука в Саратовском Правобережье связаны с разрушением подходящих для животных местобитаний, браконьерством и гибелью на дорогах.

Ключевые слова: Саратовское Правобережье, европейский барсук, учет численности.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-109-114>

Введение

Европейский барсук *Meles meles* (Linnaeus, 1758) – самый крупный промысловый представитель семейства кунных в европейской части России. Объектом охоты животные становятся из-за используемого в народной медицине барсучьего жира, в состав которого входят полинасыщенные жирные кислоты, линолевая и линоленовая кислоты, витамины А, Е, РР и групп В. Из шкур изготавливают чучела, шерсть идет на кисти, мясо, как правило, в пищу не используют. Согласно приказу Минприроды РФ от 30.04.2010 № 138 норма допустимого изъятия барсуков составляет от 3 до 10% численности [1].



Своей норной деятельностью барсуки влияют на почву, растения и животных. Они распространяют большое количество семян как на шерсти, так и поедая их, регулируют численность насекомых и мышевидных грызунов. Барсуки строят сложные системы нор, которые становятся убежищем для насекомых-нидиол, рептилий, амфибий и млекопитающих. У европейского барсука возможны разнообразные варианты типов социальных отношений на разных участках ареала.

Восточная часть ареала европейского подвида *M. meles meles*, являвшаяся районом исследования, приурочена к Саратовскому Правобережью. Река Волга – это естественный барьер, разделяющий европейского и азиатского барсука *Meles leucurus* (Hodgson, 1847), но в некоторых районах соприкосновения ареалов не исключена их гибридизация [2, 3]. Исследованный участок характеризуется разнообразными биотопическими, орографическими и антропогенными условиями, оказывающими влияние на численность барсука, его пространственное распределение по территории и структуру популяции. Поэтому изучение факторов, влияющих на популяции этого вида, предсказание территориального размещения, уточнение места и роли европейского барсука в биогеоценозах имеет большое теоретическое и практическое значение.

Материалы и методы

Территория исследования составляет 46 тыс. км², расположена в двух природных климатических зонах – лесостепной и степной [4]. В пределах Правобережья находятся крупные орографические районы: Окско-Донская равнина, Приволжская возвышенность и долина реки Волги.

Для Правобережья характерна холодная зима с количеством осадков от 155 до 186 мм. Весна короткая, засушливая (до 90 мм осадков). Летние осадки неравномерны, в районах правобережья выпадает более 160 мм за лето, в долине реки Волги – от 130 до 110 мм. Осенью выпадает до 90 мм осадков [5, 6]. Времена года достаточно выражены. Летний и зимний сезоны длятся по 4,5 месяца, весна и осень – по 1,5 месяца. Среднеме-



сячая температура воздуха в январе и феврале составляет менее -10°C . Зимой нередко отмечаются оттепели, их длительность составляет около 10–11 дней за январь и февраль, но бывают годы, когда количество дней с оттепелью возрастает до 30. Весна длится 40–45 дней. Лето засушливое и длинное. Осенний сезон – 45 дней. Период перехода средней суточной температуры воздуха от 10 до 5°C продолжается 20–25 дней. Осенью чаще всего стоит сухая погода с большим количеством солнечных дней [7, 8].

Поверхность в пределах Приволжской возвышенности изрезана глубокими речными долинами и овражно-балочной сетью, что создает характерный грядовой рельеф. Окско-Донская равнина отличается плоскоравнинным рельефом, ее глубоко разделяют и дренируют реки Хопер, Медведица и их притоки. Склоны водоразделов расчленены глубокими разветвленными оврагами и балками с крутым наклоном днищ. Водоразделы и пологие склоны большей частью распаханы. Овражно-балочная сеть выражена не так четко, как на Приволжской возвышенности.

Саратовское Правобережье разделяется на четыре природно-экономические микрзоны. Для западной правобережной микрзоны (Аркадакский, Балашовский, Романовский, Ртищевский, Самойловский, Турковский районы) характерна типичная засушливая черноземная степь с наиболее высоким уровнем увлажнения. Основная часть поверхности микрзоны сложена песками, песчаниками, глинами и опоками. Подземные воды образуют два горизонта, при этом первый располагается на глубине 5–8 м, второй – на 80–150 м.

В Саратовском Правобережье в пределах степной зоны различают две подзоны – богатозлаково-типчаково-ковыльных степей на черноземах обыкновенных и богатозлаково-типчаково-ковыльных степей на черноземах южных, граница между которыми проходит по р. Латрык. Преобладающая часть этих территорий распахана, сохранившиеся же степи приурочены чаще всего к балкам, где невозможен выпас скота [9].

На исследованной территории лесная растительность распределена крайне неравномерно и в основном располагается на Приволжской возвышенности. Самыми распространенными являются дубовые, липовые, кленовые, сосновые и березовые леса. Наиболее крупные участки лесов приурочены к высоким водораздельным поверхностям (нагорные леса). Байрачные леса располагаются по балкам и оврагам. В долинах крупных рек произрастают пойменные леса, в основном широколиственные. Преобладающая

часть сосняков является искусственными лесными насаждениями [10]. Растительный покров Окско-Донской равнины имеет зональный рисунок, однако четкая зональная картина нарушается мезорельефом – балками и оврагами. Барсук отдает предпочтение местообитаниям, включающим участки леса и степи. Это обусловлено тем, что на лесных участках барсук находит благоприятные защитные условия для устройства поселений, а на степных и луговых – кормовые ресурсы.

Такое разнообразие факторов влияет на размещение поселений норных животных. Выбор места для норения зависит от почвенных и гидрологических условий, рельефа местности, степени развития растительного покрова и его мозаичности [11]. Наиболее важным является гранулометрический состав почвы, влияющий на качество норных систем. Все эти факторы учитывались при анализе поселений европейского барсука.

Полевой материал по исследованию динамики численности европейского барсука в Саратовском Правобережье был собран в 2011–2018 гг. Было пройдено около десяти тысяч км маршрутных учетов. Обследовано 367 поселений (45 из них модельные и стационарные с систематическим наблюдением) и 2012 нор в 20 административных районах Саратовского Правобережья – Аркадакском, Аткарском, Базарно-Карабулакском, Балашовском, Балтайском, Вольском, Воскресенском, Екатериновском, Калининском, Красноармейском, Лысогорском, Новобураском, Петровском, Романовском, Ртищевском, Самойловском, Саратовском, Тагитцевском, Турковском и Хвалынском. Проведено около 400 ч наблюдений у поселений, в том числе с помощью фотоловушек (Suntek HT-002LIM, КНР). Учет проводился по общепринятым методикам и дополнялся прямым подсчетом барсуков на модельных поселениях [12–15].

Поиск потенциальных местообитаний, пространственное размещение поселений барсука, а также исследование характера и конфигурации его территорий и компьютерное моделирование проводилось в программах ArcGis, Google Earth и специально написанного скрипта для API Яндекс. Карт [15]. Была создана база данных MongoDB, в которой фиксировались координаты поселений и нор, размеры семейных участков, число животных в группе, при возможности идентификации – половой и возрастной состав.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам исследования, средняя численность европейского барсука на территории Саратовского Правобережья за 8 лет составляла 2676 особей ($\text{max} = 2971$ в 2014 г.;



min = 2341 в 2018 г.). Распределение особей барсуков в популяциях на рассмотренной территории неравномерное, средняя плотность составляет 6,25 особи на 100 км² (0,05 особи/км²) (рис. 1).

Наибольшая плотность приходится на Лысогорский (0,17 особи/км²), Романовский (0,11),

Красноармейский и Ртищевский (по 0,1) районы, а наименьшая – на Аркадакский, Аткарский, Петровский (по 0,03), Екатериновский, Балашовский, Самойловский (по 0,02) и Хвалынский (0,01). С 2014 г. численность животных имеет тенденцию к снижению и сокращается в среднем на 157,5 особи/год (рис. 2).

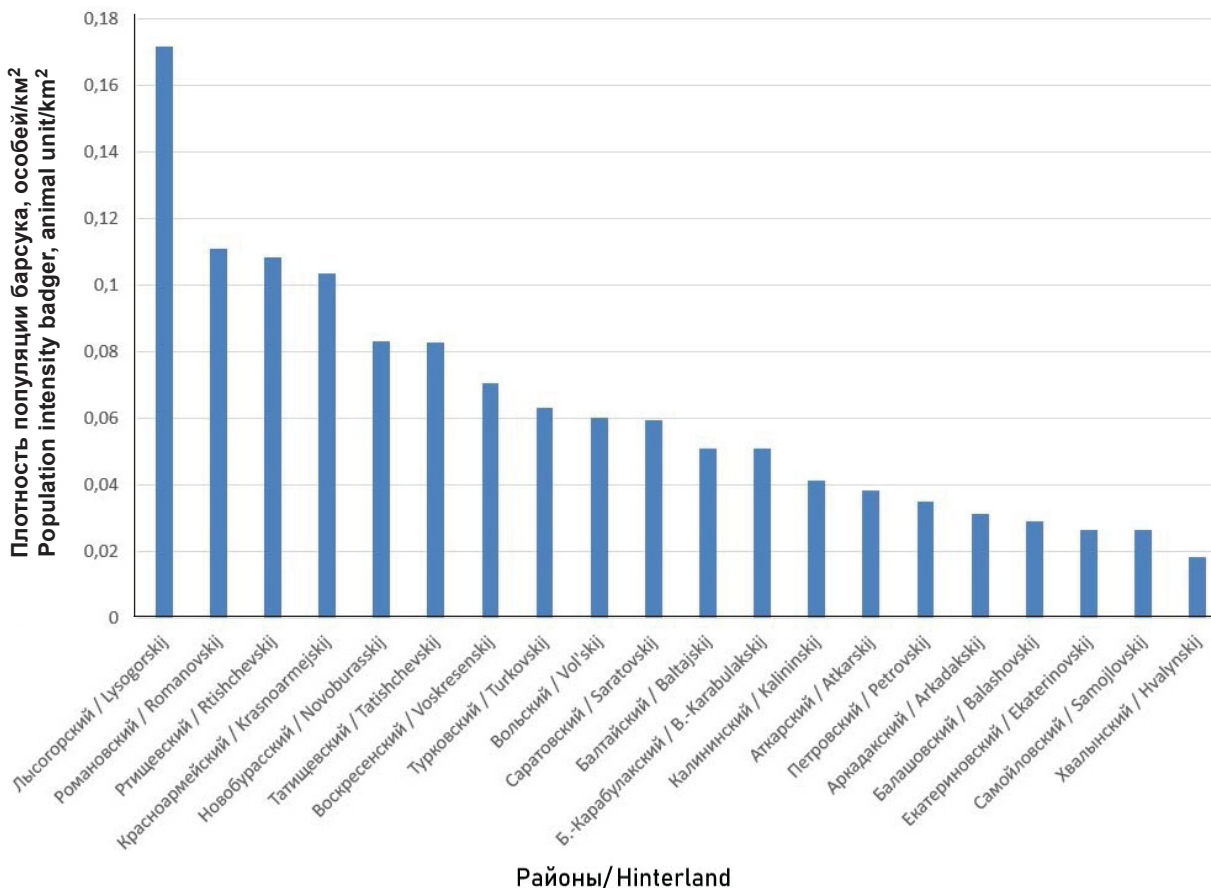


Рис. 1. Плотность популяции барсука в административных районах Саратовского Правобережья
Fig. 1. Population intensity badger in the administrative hinterland of the Saratov Right Bank

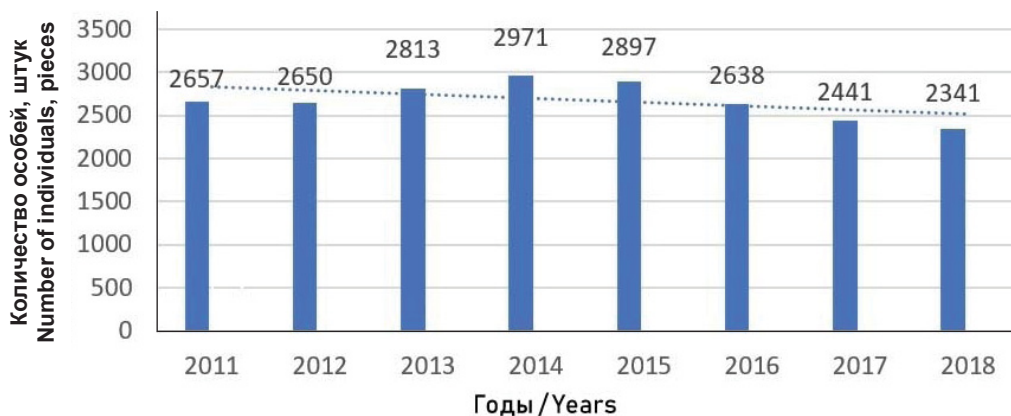


Рис. 2. Динамика численности европейского барсука в Саратовском Правобережье
Fig. 2. The dynamics of the number of European badgers in the Saratov Right Bank



В меньшей степени это касается районов с большим количеством оврагов и балок с хорошо дренированными почвами. Так, например, в Лысогорском районе численность животных стабильна на протяжении всего периода наблюдений, а в Красноармейском даже увеличилась.

В районах с низкой плотностью овражно-балочной сети при уничтожении нор барсуки совершают продолжительные переходы в поисках территорий для норения, во время которых часто становятся жертвами собак или погибают на дорогах. При разрушении нор на подобных участках повторное заселение барсуками происходит редко из-за низкой плотности поселений. На территориях с большой плотностью овражно-балочной сети животные даже в случае беспокойства или уничтожения нор имеют возможность найти новые убежища, не совершая длительных не типичных для этого вида миграций.

На исследованной территории выделяются четыре типа семей: групповая, полигиническая, моногамная и неполная. Наиболее распространен полигинический тип отношений, встречающийся в 49% групп, которые обитают на территориях с подходящими условиями для норения, но ограниченными кормовыми ресурсами. На участках с оптимальными условиями отмечался групповой тип семей (24%). Неполные (11%) и моногамные (16%) семейные отношения в большинстве случаев обнаруживались на участках с мало подходящими для барсука условиями.

За период исследования было найдено 16 трупов барсуков. Чаще всего гибли молодые животные (возраст 1–2 года) под колесами автомобилей на дороге в осенний период. Во всех летальных случаях на дороге животные уходили от ближайшего поселения на расстояние 8–12 км. Отмечались останки шести барсуков со следами зубов хищных животных и два трупа щенков барсука, вероятнее всего, павших в результате заражения в большом количестве трематодами. Помимо этого, уменьшение численности животных происходит официально по квоте на изъятие – в среднем до 50 особей в год.

Заключение

Основными причинами сокращения численности барсука в Саратовском Правобережье являются разрушение подходящих для животных местообитаний, браконьерство и гибель на дорогах.

Норма допустимого изъятия от 3 до 10% особей популяции европейского барсука без анализа конкретных поселений и территории семьи, из которой оно планируется, может негативно сказаться на всем поселении. Недопустимо изъятие

из среды особей без рассмотрения типа семейной группы поселения, поскольку отлов особей из моногамной пары на территории с низкой плотностью поселений приведет к уничтожению сформированной семьи. Охота возможна на животных из крупных поселений, но при этом должно быть исключено беспокойство городка и разрушение нор, так как это может привести к тому, что животные покинут обжитые норы. Смена мест норения влечет за собой ряд последствий. В брошенные норы барсуков заселяются лисы, что ведет к увеличению их численности. Барсуки в поисках подходящих территорий преодолевают большие расстояния и могут стать жертвами хищных животных или погибнуть на дорогах. Наименьший ущерб численности нанесет охота в районах с высокой плотностью овражно-балочной сети и высокой численностью особей из поселений с групповым типом семьи и, как минимум, пятью взрослыми особями в группе.

Список литературы

1. Приказ Минприроды России от 30.04.2010 № 138 (ред. от 11.01.2017) «Об утверждении нормативов допустимого изъятия охотничьих ресурсов и нормативов численности охотничьих ресурсов в охотничьих угодьях» (Зарегистрировано в Минюсте России 18.06.2010 № 17603). [Электронный ресурс]. URL: <http://base.garant.ru/12176666/> (дата обращения: 26.04.2019).
2. Абрамов А. В., Савельев А. П., Сотников В. Н., Соловьёв В. А. Распространение двух видов барсуков (Mustelidae, Meles) в европейской части России // Систематика, филогения и палеонтология мелких млекопитающих. СПб. : ЗИН РАН, 2003. С. 5–9.
3. Филитъев А. О., Беляченко А. В. Сезонная динамика экологии барсука на севере Саратовской области // Вопросы биологии, экологии, химии и методики обучения : сб. науч. статей. Саратов : Науч. кн., 2002. Вып. 5. С. 41–44.
4. Тарасов А. О. Основные географические закономерности растительного покрова Саратовской области. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1977. 24 с.
5. Пряхина С. И., Фридман Ю. Н., Васильева М. Ю. Мониторинг климата Саратовской области // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Науки о Земле. 2006. Т. 6, вып. 1. С. 15–18.
6. Пряхина С. И. Климат Саратовской области // Энциклопедия Саратовского края : в очерках, событиях, фактах, именах. 2-е изд. Саратов : Приволж. изд-во, 2011. С. 23–25.
7. Гришин П. Н., Кравченко В. В., Болдырев В. А. Почвы Саратовской области, их происхождение, состав и агрохимические свойства. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. 176 с.



8. Учебно-краеведческий атлас Саратовской области / гл. ред. А. Н. Чумаченко. Саратов : Изд-во Саратов ун-та, 2013. 144 с.
9. Энциклопедия Саратовского края : в очерках, событиях, фактах, именах. 2-е изд., перераб. Саратов : Приволж. изд-во, 2011. 443 с.
10. Болдырев В. А. Естественные леса Саратовского Правобережья. Эколого-ценотический очерк. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2005. 92 с.
11. Болдырев В. А. Основные закономерности почвенного покрова Саратовской области : учеб. пособие. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1997. 16 с.
12. Новиков Г. А. Полевые исследования по экологии наземных позвоночных. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1953. 499 с.
13. Горшков П. К. К методике количественного учета барсука, енотовидной собаки и картирования их нор // Естественная производительность и продуктивность охотничьих угодий СССР : материалы Всесоюз. науч.-произв. конф.: в 2 ч. Киров, 1969. Ч. 2. С. 234–236.
14. Бохина О. Д., Болдырев В. А. Геоинформационная модель распределения европейского барсука (*Meles meles* L., 1758) в саратовском Правобережье // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 363–364. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-363-364
15. Бохина О. Д., Болдырев В. А. Опыт использования API Яндекс.Карт для визуализации сезонной активности европейского барсука (*Meles meles*) (Mustelidae, Mammalia) // Изв. Самарского научного центра РАН. 2019. Вып. 21, № 2. С. 121–126.

Образец для цитирования:

Бохина О. Д. Динамика численности европейского барсука (*Meles meles* L.) в Саратовском Правобережье за 2011–2018 годы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 1. С. 109–114. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-109-114>

Abundance Dynamics of European Badger (*Meles meles* L.) in the Saratov River Bank for 2011–2018

O. D. Bokhina

Oksana D. Bokhina, <https://orcid.org/0000-0001-8768-9557>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, oksana@bokhina.ru

European badger *Meles meles* (Linnaeus, 1758) – is the largest representative of the marten family in the European part of Russia. The eastern part of the range of the European subspecies *M. meles meles*, which was the study area, is confined to the Saratov Right Bank. The site is characterized by a variety of biotopic, orographic and anthropogenic conditions that affect the number of badgers, their spatial distribution over the territory and population structure. The article analyzes the number of European badgers that live on the territory of the Saratov Right Bank. The average number of badger in the administrative borders of the Saratov region on the territory of the Right Bank for 8 years amounted to 2676 individuals (max = 2971 in 2014; min = 2341 in 2018). The distribution of badger individuals in the populations within the considered territory is uneven, the average density of 6.25 individuals per 100 km² (0.05 individuals / km²). Since 2014, the number of animals has tended to decrease and is reduced, on average, by 157.5 individuals/year. To a lesser extent, this applies to areas with a large number of ravines, gullies, and well-drained soils. In the study area, 4 types of family were distinguished, among which were group, polygynous, monogamous and incomplete. The most common was the polygynous type of relationship, which was found in 49% of groups. The main reasons for the reduction in badger numbers in the Saratov Right Bank are related to the destruction of habitats suitable for animals, poaching and death on the roads.

Keywords: Saratov Right Bank, European badger, census.

References

1. *Ob utverzhdenii normativov dopustimogo iz'yatiya ohotnich'ih resursov i normativov chislennosti ohotnich'ih resursov v ohotnich'ih ugod'yah: Prikaz Minprirody Rossii ot 30.04.2010 № 138 (red. ot 11.01.2017)* (Zaregistrirvano v Minyuste Rossii 18.06.2010 № 17603) [Order of the Ministry of Natural Resources of Russia dated April 30, 2010 No. 138 (as amended on January 11, 2017) “On the approval of standards for the allowable withdrawal of hunting resources and standards for the number of hunting resources in hunting grounds” (Registered in the Ministry of Justice of Russia on June 18, 2010 No. 17603). Available at: <http://base.garant.ru/12176666/> (accessed 26 April 2019) (in Russian).
2. Abramov A. V., Savelyev A. P., Sotnikov V. N., Soloviev V. A. Rasprostranenie dvukh vidov barsukov (Mustelidae, Meles) v evropeyskoy chasti Rossii [Distribution of two species of badgers (Mustelidae, Meles) in the European part of Russia] In: *Sistematika, filogeniya i paleontologiya melkih mlekopitayushchih* [Systematics, phylogeny and paleontology of small mammals]. St. Petersburg, ZIN RAN, 2003, pp. 5–9 (in Russian).
3. Filipychev A. O., Belyachenko A. V. Sezonnaya dinamika ekologii barsuka na severe Saratovskoy oblasti [Seasonal dynamics of the badger ecology in the north of the Saratov region]. In: *Voprosy biologii, ekologii, khimii i metodiki obucheniya: sb. st.* [Questions of biology, ecology, chemistry and teaching methods: coll. of books. sci. art.]. Saratov, Nauch. kn. Publ., 2002, iss. 5, pp. 41–44 (in Russian).
4. Tarasov A. O. *Osnovnye geograficheskie zakonomernosti rastitel'nogo pokrova Saratovskoy oblasti* [The main geographical patterns of vegetation in the Saratov region]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-та, 1977. 24 p. (in Russian).



5. Pryakhina S. I., Fridman Yu. N., Vasilyeva M. Yu. Climate Monitoring of the Saratov Region. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Earth Sciences*, 2006, vol. 6, iss. 1, pp. 15–18 (in Russian).
6. Pryakhina S. I. Klimat Saratovskoy oblasti [Climate of the Saratov region]. In: *Entsiklopediya Saratovskogo kraya (v ocherkakh, sobyitiyakh, faktakh, imenakh)* [Encyclopedia Saratov region (in essays, events, facts, names)]. 2nd ed. Saratov, Privolzh. izd-vo, 2011, pp. 23–25 (in Russian).
7. Grishin P. N. Kravchenko V. V., Boldyrev V. A. *Pochvy Saratovskoy oblasti, ikh proiskhozhdenie, sostav i agrokhimicheskie svoystva* [Soils of the Saratov region, their origin, composition and agrochemical properties]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2011. 176 p. (in Russian).
8. *Uchebno-kraevedcheskiy atlas Saratovskoy oblasti* [Educational and local history atlas of the Saratov region]. A. N. Chumachenko, ed. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2013. 144 p. (in Russian).
9. *Entsiklopediya Saratovskogo kraya: v otsherkakh, sobyitiyakh, faktakh, imenakh* [Encyclopedia of the Saratov Territory: in essays, events, facts, names]. 2nd ed., rev. Saratov, Privolzh. izd-vo, 2011. 443 p. (in Russian).
10. Boldyrev V. A. *Estestvennye lesa Saratovskogo Pravoberezh'ya. Ekologo-tsenoticheskiy ocherk* [Natural forests of the Saratov Right Bank. Ecological and coenotic essay]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2005. 292 p. (in Russian).
11. Boldyrev V. A. *Osnovnye zakonomernosti pochvennogo pokrova Saratovskoy oblasti* [The main patterns of soil cover in the Saratov region]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 1997. 16 p. (in Russian).
12. Novikov G. A. *Polevye issledovaniya po ekologii nazemnykh pozvonochnykh* [Field studies on the ecology of terrestrial vertebrates]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1953. 499 p. (in Russian).
13. Gorshkov P. K. K metodike kolichestvennogo ucheta barsuka, enotovidnoy sobaki i kartirovaniya ikh nor [On the method of quantitative accounting of a badger, raccoon dog and mapping their holes]. In: *Estestvennaya, proizvoditel'nost' i produktivnost' ohotnich'ih ugodij SSSR: mater. Vsesoyuz. nauch.-proizvodstv. konf.: v 2 ch.* [Natural, productivity and productivity of hunting grounds of the USSR: proc. All-Union. sci. product. conf.: in 2 parts. Kirov, 1969, pt. 2, pp. 234–236 (in Russian).
14. Bokhina O. D., Boldyrev V. A. Geoinformation Model of the Distribution of the European Badger (*Meles meles* L., 1758) in the Saratov Right Bank. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 363–364 (in Russian). DOI: 10.18500 / 1816-9775-2017-17-3-363-364
15. Bokhina O. D., Boldyrev V. A. Experience in using the Yandex.Maps API to visualize the seasonal activity of the European badger (*Meles meles*) (Mustelidae, Mammalia). *Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2019, iss. 21, no. 2, pp. 121–126 (in Russian).

Cite this article as:

Bokhina O. D. Abundance Dynamics of European Badger (*Meles meles* L.) in the Saratov River Bank for 2011–2018. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 1, pp. 109–114 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-1-109-114>

PERSONALIA

Юбилей Елены Григорьевны Кулапиной

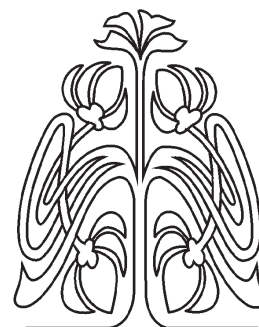
Елена Григорьевна Кулапина – доктор химических наук, профессор, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, лауреат премии Совета Министров СССР, профессор кафедры аналитической химии и химической экологии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (СГУ). Елена Григорьевна – известный в широких кругах научной общественности ученый-аналитик, активно работающий в области научных разработок и практического применения потенциметрических сенсоров в анализе органических соединений. Вся педагогическая и научная деятельность Елены Григорьевны связана с СГУ.



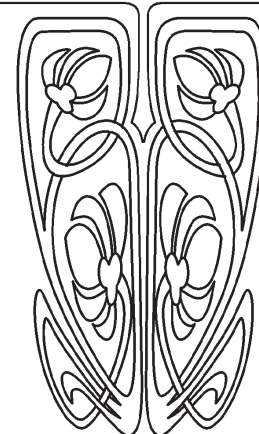
Е. Г. Кулапина родилась 5 декабря 1944 г. в с. Бобровка Красноармейского района Саратовской области. В 1959 г. закончила семилетнюю школу с. Бобровки и продолжила учебу в школе № 4 г. Красноармейска, по окончании которой получила золотую медаль. В 1962 г. поступила на химический факультет СГУ, который окончила в 1967 г. с отличием. С 1967 по 1970 г. обучалась в аспирантуре при кафедре аналитической химии СГУ, которую завершила защитой кандидатской диссертации. С 1971 г. работала в должности ассистента, с 1976 г. доцента, а с 2003 г. – профессора кафедры аналитической химии. С 1971 по 1987 г. являлась ответственной за учебную работу кафедры аналитической химии, с 1986 г. – членом учебного библиотечного совета при научной библиотеке СГУ, членом ученого совета химического факультета, председателем методического совета химического факультета с 1985 по 2008 г., членом диссертационного совета Д 212.243.07 на базе СГУ, с 2001 г. – член Научного совета по аналитической химии РАН.

Решением Государственного комитета Российской Федерации по высшему образованию от 21 декабря 1994 г. Кулапиной Е. Г. присвоено ученое звание профессора по кафедре аналитической химии и химической экологии. В 1999 г. Елена Григорьевна защитила докторскую диссертацию по теме «Теоретические и прикладные аспекты применения селективных мембранных электродов в анализе органических соединений» (специальность 02.00.02 – аналитическая химия).

Е. Г. Кулапиной создано новое научное направление – потенциметрические сенсоры и сенсорные системы для определения гомологов поверхностно-активных веществ, β -лактамных антибиотиков. К настоящему времени кафедра аналитической химии и химической экологии является ведущей в России по ионометрии органических соединений, ПАВ и антибиотиков разного типа. Защищено 11 кандидатских и 3 докторских диссертации.



ПРИЛОЖЕНИЯ





Е. Г. Кулапиной с аспирантами и докторантом систематически изучено и дано обоснование закономерностей изменения электроаналитических свойств мембран потенциометрических сенсоров в зависимости от состояния электродно-активных соединений в различных средах, изучается механизм функционирования таких мембран. Созданы мультисенсорные системы типа «электронный язык» для отдельного определения гомологов анионных, катионных и неионных ПАВ, β -лактамных антибиотиков. Разработаны селективные, экспрессные способы определения ПАВ, фенолов, азотсодержащих лекарственных веществ в производственных композициях, объектах окружающей среды, фармацевтических формах и биологических средах. Показана возможность применения разработанных селективных электродов в качестве датчиков при осадительном потенциометрическом титровании физиологически активных аминов, ПАВ, полиэтиленгликолей, сульфатированных производных нПАВ.

В последнее время разрабатываются модифицированные сенсоры, чувствительные к анионным ПАВ, цефалоспориновым антибиотикам. В качестве модификаторов используются полианилин, наночастицы NiZnFeO, их бинарные смеси. Сенсоры применимы для определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах в малых объемах проб.

Е. Г. Кулапина с учениками разработала новый подход к повышению селективности ПАВ-сенсоров – модифицирование поверхности пластифицированных мембран молекулярными ситами с разным размером пор (нейлоновыми, хитиновыми, полиметакрилатными, поливинилхлоридными). Модифицированные сенсоры позволяют отдельно определять гомологи ионных ПАВ.

Отдельного внимания заслуживает серия работ, направленных на создание твердоконтактных потенциометрических сенсоров. Установленные закономерности формирования фазовых границ твердоконтактных потенциометрических ПАВ-сенсоров, выявление переносчиков заряда на границе раздела фаз мембрана – раствор и в фазе мембран на основе органических ионообменников, путей стабилизации потенциала привели к созданию ПАВ-сенсоров с устойчивыми эксплуатационными и электроаналитическими параметрами, разработке способов определения ПАВ в объектах окружающей среды, композиционных смесях, гомологических рядах. Прикладные разработки нашли широкое применение. Впервые была проведена метрологическая аттестация

органами Госстандарта РФ трех электродов, селективных к анионным, катионным и неионным поверхностно-активным веществам, четырех методик определения аПАВ в сточных водах, нПАВ в сточных водах и производственных растворах, отдельного определения анионных и неионных ПАВ в шампунях.

Разработаны новые потенциометрические сенсоры на основе тетрафенилборатов и додецилсульфатов тетраалкиламмония; на основе параметров перекрестной чувствительности и коэффициентов потенциометрической селективности предложены массивы сенсоров для отдельного определения солей тетраалкиламмония и алкилпиридиния в двух-, трех-, четырехкомпонентных модельных смесях и сточных водах, установлено оптимальное число сенсоров в мультисенсорных системах.

Важным направлением в исследованиях Елены Григорьевны и ее учеников явился поиск различных химических соединений и материалов, которые возможно использовать в качестве электродно-активных соединений ПАВ-сенсоров. В качестве чувствительных компонентов поливинилхлоридных мембран сенсоров для определения анионных ПАВ в различных объектах предложено использование соединений алкилсульфатов с катионными комплексами меди (II) и некоторыми органическими реагентами (пиридином, фенантролином, N,N'-бис(салицилиден)этилен-диамином, дипиридиллом). Определены оптимальные условия получения соединений металлокомплексов с противоионами в мицеллярных растворах анионных ПАВ. Разработанные сенсоры имеют стабильные электрохимические характеристики и проявляют селективность к гомологам алкилсульфатов натрия, что позволяет использовать их в мультисенсорном анализе.

Новым направлением в исследованиях последних лет является конструирование планарных *screen-printed* сенсоров, чувствительных к поверхностно-активным веществам. Изучено влияние материала токоотвода, компонентного состава углеродных чернил (типа и концентрации углеродных материалов, пластификатора, растворителя, электродно-активного соединения) на аналитический сигнал планарных сенсоров в растворах гомологов алкилсульфатов натрия; установлены оптимальные условия их эксплуатации. В качестве электродно-активных соединений использованы ионные ассоциаты додецилсульфат-иона с катионами цетилпиридиния и катионными комплексами меди и некоторыми органическими реагентами. Показано,



что эти планарные сенсоры имеют стабильные и воспроизводимые электроаналитические характеристики в растворах гомологов алкилсульфатов натрия. Использование в мембранной композиции соединений медь (II) – органический реагент – алкилсульфат приводит к увеличению экспрессности, расширению концентрационного диапазона определяемых содержаний алкилсульфатов натрия и уменьшению нижнего предела их определения. Планарные сенсоры применены для определения анионных ПАВ в различных объектах (синтетических моющих средствах, технических препаратах, сточных водах).

Актуальны исследования по созданию потенциометрических сенсоров, чувствительных к пенициллиновым и цефалоспориновым антибиотикам и аминокликозидам. Для определения β -лактамных антибиотиков в лекарственных препаратах и биосредах предложены сенсоры с пластифицированными мембранами на основе ионных ассоциатов тетраалкиламмония с анионами β -лактамов и их комплексов с ионами серебра. Выявлено влияние природы электроноактивных компонентов на поверхностные, объемные и селективные свойства мембран, чувствительных к β -лактамным антибиотикам. Также проводятся исследования по влиянию модификаторов на электроаналитические характеристики разрабатываемых сенсоров. В качестве модификаторов апробированы полианилин, наночастицы NiZnFeO и их бинарные смеси. Разработаны твердоконтактные сенсоры (трубчатые) для определения цефазолина, цефотаксима, цефуроксима, планарные сенсоры, чувствительные к цефазолину, цефтриаксону, цефотаксиму, цефуроксиму с пределами обнаружения порядка $n \cdot 10^{-5}$ М. Сенсоры применены для определения антибиотиков в ротовой жидкости и лекарственных препаратах.

Е. Г. Кулапиной опубликовано более 300 печатных работ, в том числе 3 монографии, 5 авторских свидетельств, 3 патента, 15 обзоров, 14 учебно-методических пособий, сделано более 70 докладов на международных всесоюзных, всероссийских конференциях. Она руководитель 11 кандидатских диссертаций, научный консультант докторской диссертации Н. М. Макаровой. Более 30 научных разработок с ее участием внедрено в учебный процесс и практику производственных лабораторий.

Е. Г. Кулапина с 1972 г. систематически участвует в выполнении важнейших хозяйственных и госбюджетных НИР кафедры. За разработку тест-методов анализа неорганических и органических веществ в 1988 г. она вместе с группой сотрудников удостоена премии Совета Министров СССР.

Елена Григорьевна – педагог высочайшей квалификации. Она на современном уровне читает лекционные курсы «Мембранные процессы в технологии, анализе, медицине», «Современные электроаналитические методы», «Химические и биохимические сенсоры», «Аналитическая химия», «Современные методы анализа лекарственных веществ», «Экология» и другие, на которых обсуждаются актуальные проблемы современной науки. Елену Григорьевну ценят и любят студенты за ее отзывчивость, умение интересно и понятно объяснить сложный материал. Она внедряет инновационные технологии в обучение, активно занимается учебно-методической работой.

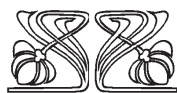
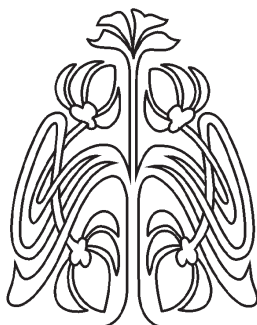
За время работы Е. Г. Кулапина неоднократно получала благодарности от руководства. Ее труд был отмечен премиями и наградами, среди которых почетные грамоты Министерства общего и профессионального образования РФ, Министерства образования Саратовской области.

Елена Григорьевна пользуется заслуженным авторитетом и уважением среди научно-педагогической общественности, коллег и студентов, а ее научные труды известны и достойно представляют российскую науку за рубежом. У нее много учеников в разных городах России, которые продолжают традиции своего Учителя.

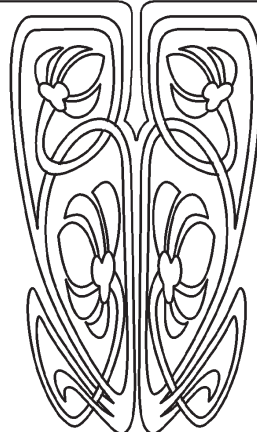
Елена Григорьевна – выдающийся ученый, педагог, организатор научных исследований, яркий и талантливый человек. Ее энергия, невероятная работоспособность и любовь к наукенискали ей заслуженное уважение и авторитет среди ученых всего мира. Ее активная жизненная позиция, высокий научный и интеллектуальный потенциал – яркий пример для коллег и студентов.

Пожелаем Елене Григорьевне здоровья, творческого долголетия, оптимизма и дальнейших научных побед!

Т. Ю. Русанова,
зав. кафедрой аналитической химии
и химической экологии СГУ,
доктор химических наук



ПОДПИСКА



Подписка на 2020 год

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@info.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>