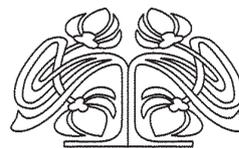




Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского»

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 2

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

СОДЕРЖАНИЕ

Научный отдел

Химия

Гринёв В. С., Линькова Е. И., Егорова А. Ю. Синтез и конформационные особенности пергидропирролодиазациклоалканов 122

Спиридонова А. В., Красникова Н. В., Красников С. В. Улучшенный способ синтеза 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α , β -*D*-глюкопиранозы – гликозилирующих агентов различных биологически активных соединений 131

Рогачева С. М., Жутов А. С., Шилова Н. А., Ключкова И. Н., Борисова С. В. Оценка рострегулирующей активности и экотоксичности диариллидензамещенных циклогексанов 137

Черкасов Д. Г., Хрыкина А. В., Уметчиков В. А., Смотров М. П. Фазовые равновесия и высаливание масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота 146

Шалыгина В. В., Власова Е. Н., Ананьева Е. П., Гурина С. В. Комплексообразование производных полимиксина В₁ с гепарином 157

Чернова В. В., Котьяшов М. С., Лаздин Р. Ю., Кулиш Е. И. Изучение реологических свойств растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы 163

Бабичева Т. С., Шиповская А. Б. Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте 170

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Регулирование физико-химических свойств акриловых сополимеров привитой полимеризацией на целлюлозу и крахмал 178

Биология

Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Яковлев С. А., Матросов А. Н., Сажнев А. С. Членистоногие – обитатели нор береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) на территории Саратовской области 189

Успанова Д. М., Нечаева О. В., Шуршалова Н. Ф., Каменева В. В., Бычков А. Р. Изучение эффективности использования сапрофитного штамма бактерий *Bacillus pumilus* для утилизации ксенобиотиков I–II класса опасности 200

Мамедова Р. Н. Исследование параметров флуоресценции хлорофилла и флуктуирующей асимметрии листьев древесного растения – *Quercus castanefolia* С. А. Меу. в условиях города Баку, Азербайджан 207

Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И. Строение соцветия и реализация семенной продуктивности различных сортов лука ветвистого (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) в условиях Московской области 212

Шевлягина О. Ф., Коробко В. В. Особенности реализации донорно-акцепторных отношений при нарушении целостности зародышевой корневой системы проростка *Triticum aestivum* L. 219

Экология

Верин А. Ю., Медведев И. Ф. Экологическое состояние почвы в системе «почва – лесные насаждения» 226

Дьякова Н. А. Накопление тяжелых металлов и мышьяка листьями подорожника большого 232

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 25.05.20.

Подписано в свет 01.06.20.

Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 14,17 (15,25).

Тираж 500 экз. Заказ 42-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

- Grinev V. S., Linkova E. I., Egorova A. Yu.** Synthesis and Conformation Features of Perhydropyrrolodiazacycloalkanones 122
- Spiridonova A. V., Krasnikova N. V., Krasnikov S. V.** Improved Synthesis of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylhalogenes and 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α,β -D-glucopyranose – Glycosylating Agents of Biologically Active Compounds 131
- Rogacheva S. M., Zhutov A. S., Shilova N. A., Klochkova I. N., Borisova S. V.** Assessment of Growth-Regulating Activity and Ecotoxicity of Diarylidene-Substituted Cyclohexanones 137
- Cherkasov D. G., Hrykina A. V., Umetchikov V. A., Smotrov M. P.** Phase Equilibria and Salting Out of Butyric Acid in the Sodium Chloride – Water – Butyric Acid Ternary System 146
- Shalygina V. V., Vlasova E. N., Anan'eva E. P., Gurina S. V.** Complexation of Polymyxin B₁ Derivatives with Heparin 157
- Chernova V. V., Kotyashov M. S., Lazdin R. Yu., Kulish E. I.** Study of Rheological Properties of Sodium Salt Solutions of Carboxymethyl Cellulose 163
- Babicheva T. S., Shipovskaya A. B.** Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Glycolic Acid 170
- Bayburdov T. A., Shmakov S. L.** Regulation of the Physicochemical Properties of Acrylic Copolymers by Graft Polymerization onto Cellulose and Starch 178

Biology

- Korneev M. G., Porshakov A. M., Yakovlev S. A., Matrosov A. N., Sazhnev A. S.** Arthropods – Inhabitants of Burrows of the Sand Martin *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) on the Territory of the Saratov Province 189
- Uspanova D. M., Nechaeva O. V., Shurshalova N. F., Kameneva V. V., Bychkov A. R.** Study of the Effectiveness of Using a Saprophytic Strain of Bacteria *Bacillus pumilus* for the Disposal of Xenobiotics of Hazard Class I–II 200
- Mamedova R. N.** Investigation of Chlorophyll Fluorescence Parameters and Fluctuating Asymmetry of Leaves of Woody Plant – *Quercus castaneifolia* C. A. Mey. in the City of Baku, Azerbaijan 207
- Ivanova M. I., Bukharov A. F., Kashleva A. I.** Construction of Consciousness and Implementation of Seed Productivity of Various Varieties of Branch Onion (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) in the Conditions of the Moscow Region 212
- Shevlyagina O. F., Korobko V. V.** Some Features of Implementation of Source-Sink Relations in Violation of the Integrity of the Root System of Seedlings of *Triticum aestivum* L. 219

Ecology

- Verin A. Y., Medvedev I. F.** Ecological State of Soil in the System “Soil – Forest Plants” 226
- Dyakova N. A.** Accumulation of Heavy Metals and Arsenic in the Leaves of *Plantago Major* 232



**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)

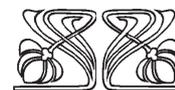
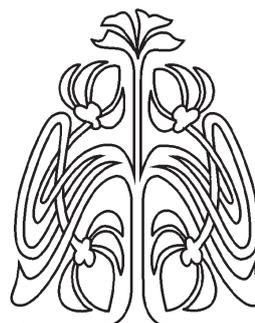
Deputy Editor-in-Chief – Olga V. Fedotova (Saratov, Russia)

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

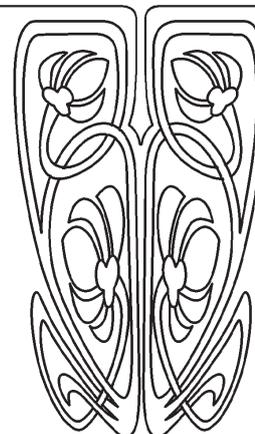
Members of the Editorial Board:

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 547.415.1'435.1'484.2'745.04:543.422.25

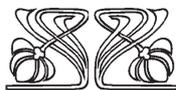
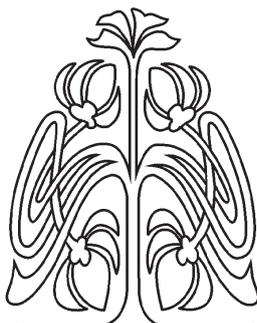
Синтез и конформационные особенности пергидропирролодизацклоалканонов

В. С. Гринёв, Е. И. Линькова, А. Ю. Егорова

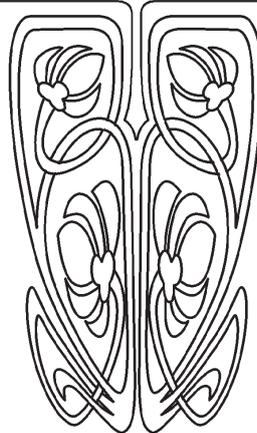
Гринёв Вячеслав Сергеевич, кандидат химических наук, доцент кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского; старший научный сотрудник лаборатории биохимии, Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, Саратов, grinev@ibppm.ru

Линькова Елена Ивановна, аспирант кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, alenajj2006@mail.ru

Егорова Алевтина Юрьевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биоорганической химии Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, yegorovaau@gmail.com



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Реакции 4-фенил- и 4-(*p*-толил)-4-оксобутановой кислот с 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном, 1,5-диаминопентаном нагреванием в апротонном неполярном растворителе первоначально протекают через нуклеофильную атаку аминогруппы по атому углерода карбонильной группы оксокислоты с образованием соответствующего амида. Последующая внутримолекулярная циклодегидратация приводит к пирролидону, который, в свою очередь, подвергается гетероциклизации с образованием соответствующих бициклических продуктов 8а-фенил- и 8а-(*p*-толил)-гексагидропирроло[1,2-*a*]пиримидин-6(2*H*)-она (**1a,b**), 9а-фенил- и 9а-(*p*-толил)-октагидро-7*H*-пирроло[1,2-*a*][1,3]дизазепин-7-она (**2a,b**), 10а-фенил- и 10а-(*p*-толил)-октагидропирроло[1,2-*a*][1,3]дизаоцин-8(2*H*)-она (**3a,b**). Использование более длинноцепочечных терминальных бинуклеофилов, таких как 1,5-диаминопентан, в условиях синтеза в бензоле или толуоле не приводило к двойной гетероциклизации с образованием конденсированных бициклических структур, реакция останавливалась на стадии образования амидов. Получить соответствующие бициклические 10а-фенил- и 10а-(*p*-толил)-октагидропирроло[1,2-*a*][1,3]дизаоцин-8(2*H*)-оны (**3a,b**) удалось только при использовании более высококипящего *o*-ксилола, что связано, по всей видимости, с необходимостью преодоления конформационных затруднений по стерическому сближению реагирующих групп. Структуры полученных соединений доказаны с помощью совокупности данных элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H спектроскопии. Изучение конформационных возможностей синтезированных соединений, важных с точки зрения связей структура–свойства (SAR), показало, что наличие в молекулах соединений **1–3** нескольких метиленовых звеньев, а также бокового ароматического заместителя, способного вращаться вокруг простой С-С связи, определяет их широкие конформационные возможности и, как следствие, потенциально высокое сродство к широкому кругу рецепторов.

Ключевые слова: пирролопиримидиноны, пирролодизазепиноны, пирролодизаоциноны, конформационный анализ.

Поступила в редакцию: 23.12.2019 / Принята: 17.01.2020 / Опубликовано: 01.06.2020
Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-122-130>



Введение

В современной органической и биоорганической химии одной из главных проблем является синтез биологически активных конденсированных гетероциклических соединений различных рядов, в частности, пирролопиримидинов, пирролодизапинов и пирролодизазинов, обладающих противовоспалительным, антиноцицептивным, иммуномодулирующим и антиоксидантным действием [1], антиконвульсантной активностью [2], антагонистической активностью в отношении рецептора меланокортин-4 (MC4R) [3], а также регулирующих рост растений действием [4, 5]. Реакции гетероциклизации 4-оксобутановых кислот с бинуклеофилами представляют значительный интерес вследствие высокой реакционной способности первых и наличия у них нескольких электрофильных центров [6].

Реакции арилзамещённых 4-оксобутановых кислот с терминальными алифатическими диаминами с различной длиной алкильной цепи открывают путь к получению ряда новых конформационно подвижных гетероциклических соединений, проявляющих высокое сродство к широкому кругу рецепторов, что и обуславливает их широкий спектр проявляемой биологической активности.

Настоящая работа посвящена синтезу бициклических пирролопиримидинонов, -дизапинонов и -дизазинонов и изучению их конформационного потенциала.

Материалы и методы

Элементный анализ проводился на CHNS-анализаторе Elementar Vario Micro cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). ИК спектры снимали на ИК фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США) в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) и ^{13}C (100 МГц) регистрировались на спектрометре Varian 400 (Varian (Agilent), США) в ДМСО- d_6 , CDCl_3 внутренний стандарт – ТМС. Однородность соединений подтверждали методом ТСХ на пластинках Alugram® Sil G UV254 (Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Германия), элюент – этилацетат–гексан–хлороформ (2:2:1); проявляли в УФ (длина волны 254 нм).

Общая методика синтеза соединений 1–3

В круглодонную колбу объёмом 50 мл, снабжённую обратным холодильником и насадкой Дина–Старка, помещают соответствующие количества 4-арил-4-оксобутановой кислоты и алифа-

тического диамина в мольном соотношении 1:1.2, затем добавляют 25–30 мл толуола или *o*-ксилола и кипятят в течение 3–4 часов. Выпавший осадок отделяют, промывают толуолом, сушат.

8а-фенилгексагидропирроло[1,2-а]пиримидин-6(2H)-он (1a):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-фенил-4-оксобутановой кислоты и 0.5 мл (6 ммоль) 1,3-диаминопропана. Выход: 0.74 г (61%). Т.пл. 126–129 °С; $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Найдено, %: С 72.32; Н 8.41; N 12.46. Вычислено, %: С 72.69; Н 8.28; N 12.11. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3337 (NH), 1672 (C=O). ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 7.42–7.29 (м, 5H), 4.07 (ддт, $J = 13.2, 5.2, 1.7$ Гц, 2H), 2.93 (ддд, $J = 12.2, 6.8, 3.1$ Гц, 2H), 2.20–2.07 (м, 2H), 2.02–1.90 (м, 2H), 1.52 (дд, $J = 25.2, 7.4$ Гц, 2H).

8а-(*n*-толил)-гексагидропирроло[1,2-а]пиримидин-6(2H)-он (1b):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-(*n*-толил)-4-оксобутановой кислоты и 0.5 мл (6 ммоль) 1,3-диаминопропана. Выход: 0.75 г (63%). Т.пл. 140–143 °С. $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Найдено, %: С 73.04; Н 7.83; N 12.04. Вычислено, %: С 72.86; Н 7.88; N 12.16. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3299 (NH), 1667 (C=O). ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 7.25 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 7.20 (д, $J = 8.3$ Гц, 2H), 4.18 (ддт, $J = 13.3, 5.2, 1.6$ Гц, 2H), 2.92 (ддд, $J = 12.1, 6.8, 3.2$ Гц, 2H), 2.40 (с, 3H), 2.24–2.05 (м, 2H), 2.12–1.92 (м, 2H), 1.51 (дд, $J = 25.0, 7.4$ Гц, 2H).

9а-фенилоктагидро-7H-пирроло[1,2-а][1,3]дизапин-7-он (2a):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-фенил-4-оксобутановой кислоты и 0.6 мл (6 ммоль) 1,4-диаминобутана. Выход: 0.82 г (71%). Т.пл. 83–85 °С; $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Найдено, %: С 72.50; Н 7.01; N 11.58. Вычислено, %: С 73.64; Н 7.23; N 11.74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3263 (NH), 1668 (C=O). ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 7.53–7.43 (м, 5H), 4.17 (д, $J = 13.6$ Гц, 2H), 3.09 (д, $J = 14.8$ Гц, 1H), 2.76–2.63 (м, 2H), 2.65 (д, $J = 13.0$ Гц, 1H), 2.27–2.20 (м, 2H), 1.68–1.46 (м, 2H), 1.30–1.18 (м, 2H).

9а-(*n*-толил)октагидро-7H-пирроло[1,2-а][1,3]дизапин-7-он (2b):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-(*n*-толил)-4-оксобутановой кислоты и 0.6 мл (6 ммоль) 1,4-диаминобутана. Выход: 0.73 г (60%). Т.пл. 90–92 °С; $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Найдено, %: С 73.74; Н 8.25; N 11.47. Вычислено, %: С 72.93; Н 8.11; N 10.98. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3342 (NH), 1710 (C=O), ЯМР ^1H спектр, δ , м.д.: 7.24 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 7.18 (д, $J = 8.2$ Гц, 2H), 4.13 (д, $J = 13.6$ Гц, 2H),



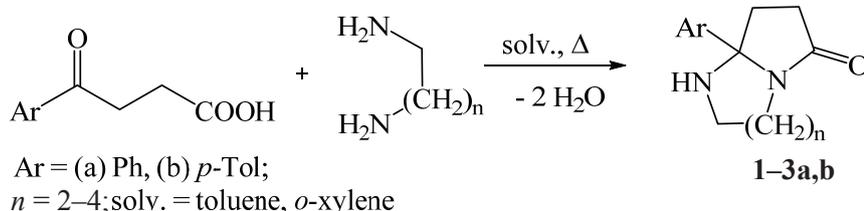
3.06 (д, $J = 14.5$ Гц, 1H), 2.78–2.64 (м, 2H), 2.59 (д, $J = 13.0$ Гц, 1H), 2.36 (с, 3H), 2.11 – 2.01 (м, 2H), 1.62–1.42 (м, 2H), 1.32–1.20 (м, 2H).

10a-фенилоктагидропирроло[1,2-a][1,3]диазоцин-8(2H)-он (3a):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-фенил-4-оксобутановой кислоты и 0.7 мл (6 ммоль) 1,5-диаминопентана. Выход: 0.32 г (26%). Т.пл. 124–126 °С; $C_{15}H_{20}N_2O$. Найдено, %: С 73.74; Н 8.25; N 11.47. Вычислено, %: С 73.12; Н 7.90; N 11.74. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3312 (NH), 1674 (C=O). ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 7.84–7.49 (м, 5H), 4.15 (д, $J = 14.1$ Гц, 2H), 2.99 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 2.82–2.48 (м, 2H), 2.37–2.12 (м, 2H), 1.78–1.51 (м, 4H), 1.44–1.32 (м, 2H).

10a-(*n*-толил)октагидропирроло[1,2-a][1,3]диазоцин-8(2H)-он (3b):

Для реакции взяты 1 г (5 ммоль) 4-(*n*-толил)-4-оксобутановой кислоты и 0.7 мл (6 ммоль) 1,5-диаминопентана. Выход: 0.39 г (30%). Т.пл. 127–128 °С; $C_{16}H_{22}N_2O$. Найдено, %: С 74.38; Н 8.58; N 10.84. Вычислено, %: С 73.96; Н 8.13; N 11.10. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3263 (NH), 1668 (C=O). ЯМР 1H спектр, δ , м.д.: 7.28 (д, $J = 8.0$ Гц, 2H), 7.16 (д, $J = 8.1$ Гц, 2H), 4.16 (д, $J = 14.2$ Гц, 2H), 2.96 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H), 2.86–2.53 (м, 2H), 2.36 (с, 3H), 2.34–2.10 (м, 2H), 1.74–1.52 (м, 4H), 1.48–1.36 (м, 2H).



Использование более длинноцепочечных терминальных бинуклеофилов, таких как 1,5-диаминопентан, в условиях синтеза в толуоле не приводило к двойной гетероциклизации с образованием конденсированных бициклических структур, реакция останавливалась на стадии образования амидов. Получить соответствующие бициклические 10a-фенил- и 10a-(*n*-толил)-октагидропирроло[1,2-a][1,3]диазоцин-8(2H)-оны (**3a,b**) удалось только при использовании более высококипящего *o*-ксилола, что связано, по всей видимости, с необходимостью преодоления конформационных затруднений по стерическому сближению реагирующих групп. Это позволило

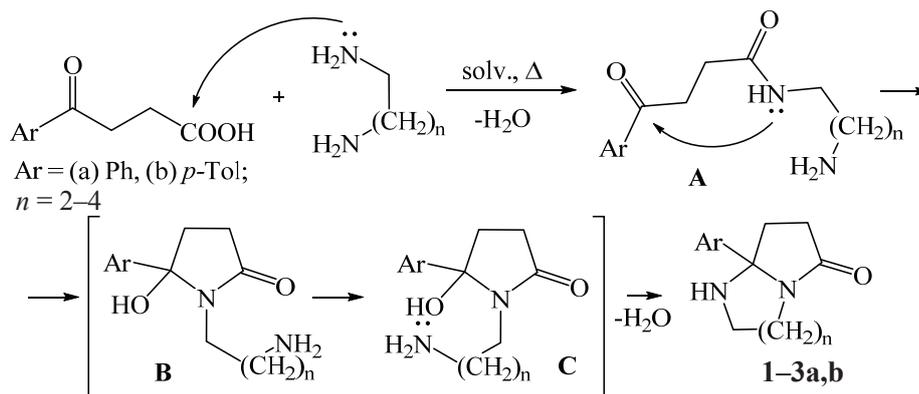
Конформационный анализ

Конформационный анализ синтезированных соединений проводили с помощью программы Frog2, оптимизированной для поиска наиболее стабильных конформаций низкомолекулярных соединений [7]. Программой генерировалось 50 конформеров, которые оптимизировались методом молекулярной механики с помощью AMMOS (Automated Molecular Mechanics Optimization tool for *in silico* Screening). В результате были получены три наиболее стабильных конформера для каждого из соединений **1–3**.

Результаты и их обсуждение

Взаимодействие 4-фенил- и 4-(*n*-толил)-4-оксобутановой кислот с 1,3-диаминопропаном, 1,4-диаминобутаном и 1,5-диаминопентаном проводили нагреванием в апротонном неполярном растворителе с азеотропной отгонкой выделяющейся воды с образованием продуктов реакции, охарактеризованных данными элементного анализа, ИК и ЯМР 1H спектроскопии как 8a-фенил- и 8a-(*n*-толил)-гексагидропирроло[1,2-a]пиримидин-6(2H)-онов (**1a,b**), 9a-фенил- и 9a-(*n*-толил)-октагидро-7H-пирроло[1,2-a][1,3]дiazепин-7-онов (**2a,b**), 10a-фенил- и 10a-(*n*-толил)-октагидропирроло[1,2-a][1,3]диазоцин-8(2H)-онов (**3a,b**) соответственно:

нам предложить уточнённую, по сравнению с таковой для бинуклеофилов со стерически более сближенными нуклеофильными группами [8, 9], схему протекания процесса. Так, первоначально реакции сопровождаются нуклеофильной атакой аминогруппы диамина по атому углерода карбоксильной группы оксокислоты с образованием соответствующего амида **A**. Далее происходит внутримолекулярная циклодегидратация, приводящая к N-замещённому пирролидону, который может существовать в двух конформационных состояниях **B** и **C**, с последующей гетероциклизацией с образованием соответствующих бициклических продуктов **1–3a,b**.



При увеличении длины алкильной цепи терминальных алифатических диаминов нуклеофильность их меняется незначительно, и первичная нуклеофильная атака одной из аминогрупп по карбонильному атому углерода карбоксильной группы проходит одинаково легко, что приводит к образованию амидов кислот **A** в более мягких условиях либо к замещённым N-пирролидонам **B** в относительно более жёстких условиях. Атака второй аминогруппы остаётся возможной, однако, увеличение длины цепи в N-аминоалкильном заместителе затрудняет её, что объясняется значительной конформационной подвижностью данных фрагментов. Для синтеза бициклических пирролодизациклоалканонов необходимо обеспечить пространственное сближение реагирующих частей молекулы, для чего необходимо преодолевать большой энергетический барьер для второй нуклеофильной атаки по сравнению с более короткоцепочечными терминальными бинуклеофилами (превращение **B** → **C**), что полностью согласуется с наблюдаемыми закономерностями.

На химические сдвиги и характер расщепления мультиплетов протонов метиленовых звеньев соединений **1-3** в значительной степени влияет их стереохимия, в особенности близкое окружение. Так, например, в случае средних солей 4-оксокислот дважды протонированных диаминоалканов наблюдается относительно простая картина мультиплетов (данные не приводятся в статье), связанная с симметричным строением алкилдиаммониевых катионов. Некоторое усложнение, наблюдаемое в солях длинноцепочечных диаминов (например, 1,5-диаминопентан, 1,6-диаминогексан) может объясняться различиями в заселённости конформаций, что отражается в наличии разупорядоченности данных фрагментов даже в кристалле, по данным РСА. В случае же бициклических замкнутых систем **1-3** в значительной степени на химические сдвиги

и характер расщепления сигналов в спектрах ЯМР ^1H влияют вторичный и третичный атомы азота. Для соединений **1-3** наблюдается в целом общая картина расщепления сигналов протонов метиленовых звеньев в спектрах ЯМР ^1H . Так, в наиболее слабом поле оказываются сигналы протонов при CH_2 , непосредственно связанные с третичной аминогруппой, в чуть более сильном поле (с химическими сдвигами примерно меньшими на 1 м.д.) располагаются мультиплеты протонов метиленового звена, связанного со вторичной аминогруппой. Наиболее сильнополюный мультиплет, характер расщепления которого сильно зависит от длины алкильного фрагмента диазаалканового аннелированного цикла, относится к протонам, находящимся в наибольшем удалении от обоих гетероатомов (середина алкильной цепи диамина). Сигналы оставшихся протонов метиленовых групп располагаются между ними.

Изучение конформационных возможностей органических соединений важно с точки зрения связей структура–свойства (SAR), поскольку различные конформеры могут иметь неодинаковую аффинность к рецепторам [10–12]. Для оценки конформационного потенциала синтезированных соединений **1-3** нами были исследованы наиболее стабильные конформации, предсказанные с помощью специализированной программы Frog2.

Проведённый анализ выявил для соединений **1-3** по три наиболее стабильных конформера, причём расположение атомов, входящих диазациклоалкановые фрагменты, меняется у конформеров незначительно, в то время как фенольный (*n*-толильный) заместитель принимает несколько положений за счёт вращения вокруг простой C-C связи.

В молекулах **1a,b** диазациклогексановый фрагмент находится конформации кресла (рис. 1), пирролидоновое кольцо находится в форме несколько искажённого конверта.

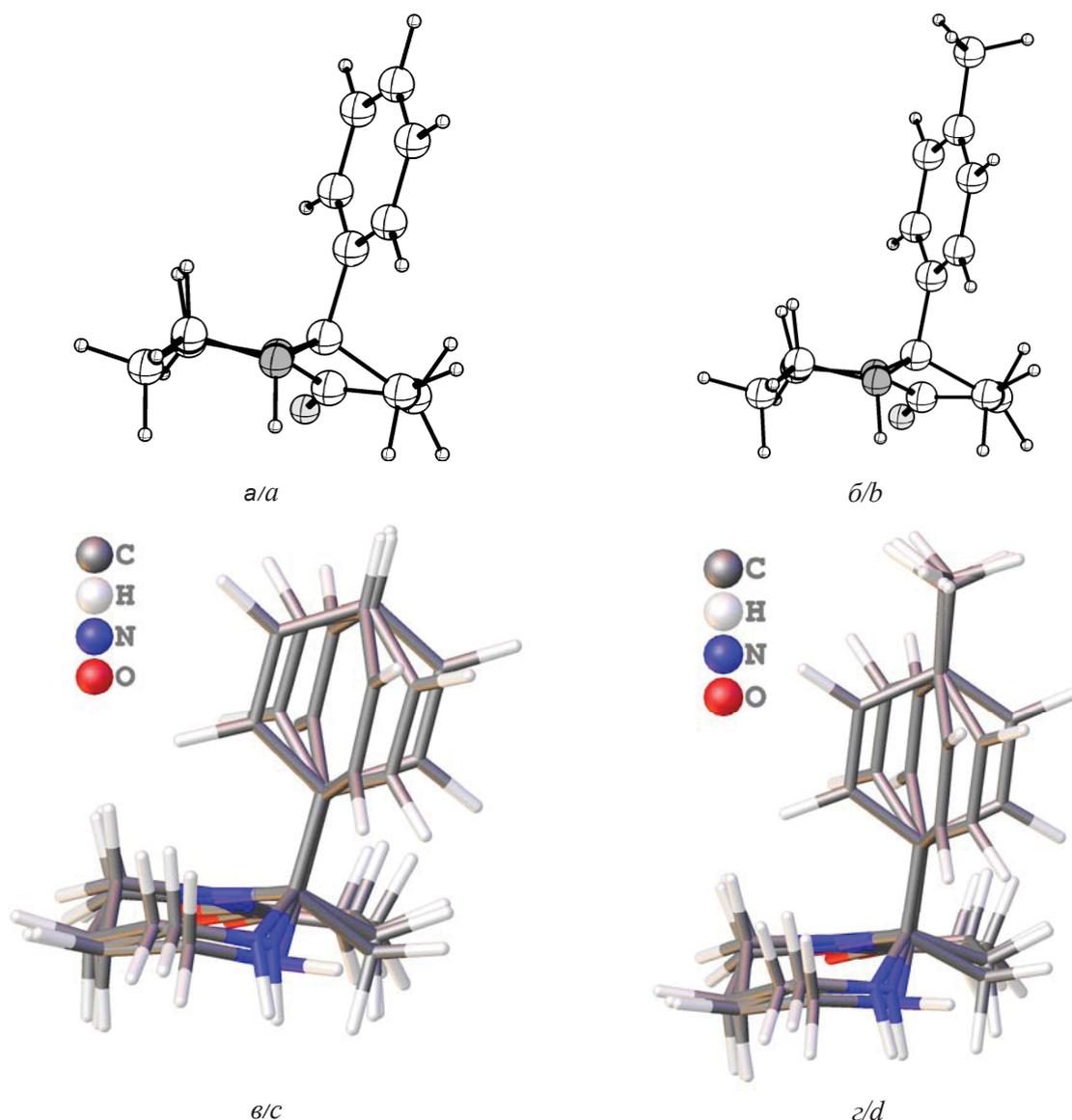


Рис. 1. Изображение одного из трёх стабильных конформеров **1a** (а) и **1b** (б) в проекции, показывающей конформацию кресла диазациклогексанового кольца; наложение трёх стабильных конформеров **1a** (в) и **1b** (г) (цвет online)
Fig. 1. The diagram of one of the three stable conformers of **1a** (a) and **1b** (b) in a projection showing the 'chair' conformation of the diazacyclohexane ring; the overlapping diagram of three stable conformers of **1a** (c) and **1b** (d) (color online)

Заместители при атомах С-С закреплены в положении, промежуточном между заслонённой и заторможенной конформацией (торсионный угол $H_{10}-C_{13}-C_{12}-H_8$ у соединения **1a** составляет -38.98° , и у **1b** -38.22° , что значительно отличается от аналогичного торсионного угла в этане, равного 60°).

Сопоставление полученных расчётных данных с имеющимися результатами PCA соединений **1a,b** позволяет констатировать их хорошее согласие (среднеквадратичное отклонение координат (RMSD) атомов расчётных конформаций молекул и PCA не превышает 0.167 \AA),

что наглядно демонстрирует достаточно высокую точность расчётов программой Frog2.

В молекулах **2a,b** диазациклогептановое, а в молекулах **3a,b** диазациклооктановое кольца, в отличие от конденсированного диазациклогексанового кольца соединений **1a,b**, находятся в конформации ванны (рис. 2 и 3 соответственно). Искажение конформации конверта пирролидинового кольца с ростом числа атомов углерода в сочленённом цикле в ряду соединений **1–3** становится более выраженным, что отражается в увеличении доли заслонённости заместителей фрагмента $-CH_2-CH_2-$ и уменьшении по модулю



торсионного угла Н-С-С-Н. Так, у соединений **2a,b** торсионный угол Н₁₂-С₁₄-С₁₃-Н₁₀ на ~8° меньше, а для соединений **3a,b** соответствующий угол Н₆-С₁₀-С₉-Н₄ – меньше почти на 10°.

Искажения в молекулах затрагивают и боковой ароматический заместитель. Если в структурах **1a,b** бензольное кольцо заместителя располагается приблизительно ортогонально к усреднённой плоскости всей молекулы, то при переходе к более крупным циклам **2a,b** и **3a,b** наблюдается значительное отклонение

угла между плоскостями ароматического заместителя и усреднённой плоскости молекулы от таковых в соединениях **1a,b**. В случае соединений **3a,b**, по-видимому, следует ожидать увеличения вклада СН···π взаимодействий, что может объяснять закреплённую конформацию ванны диазациклооктанового кольца и отклонение бокового заместителя от ортогонального расположения, что выражено несколько слабее в соединениях **2a,b** и исключено в соединениях **1a,b**.

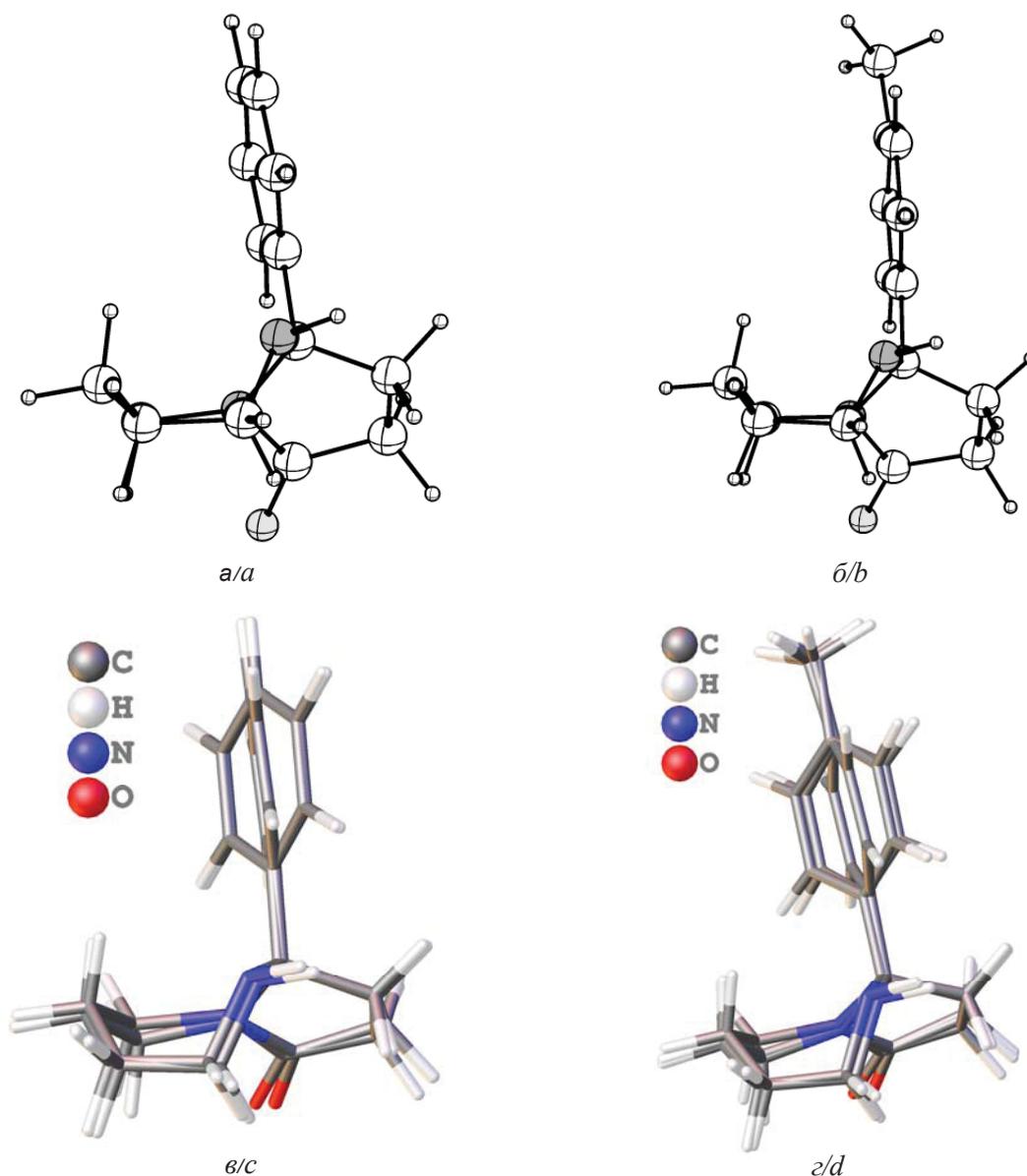


Рис. 2. Изображение одного из трёх стабильных конформеров **2a** (а) и **2b** (б) в проекции, показывающей конформацию ванны диазациклогептанового кольца; наложение трёх стабильных конформеров **2a** (в) и **2b** (г) (цвет online)

Fig. 2. The diagram of one of the three stable conformers of **2a** (a) and **2b** (b) in a projection showing the 'bath' conformation of the diazacyclohexane ring; the overlapping diagram of three stable conformers of **2a** (c) and **2b** (d) (color online)

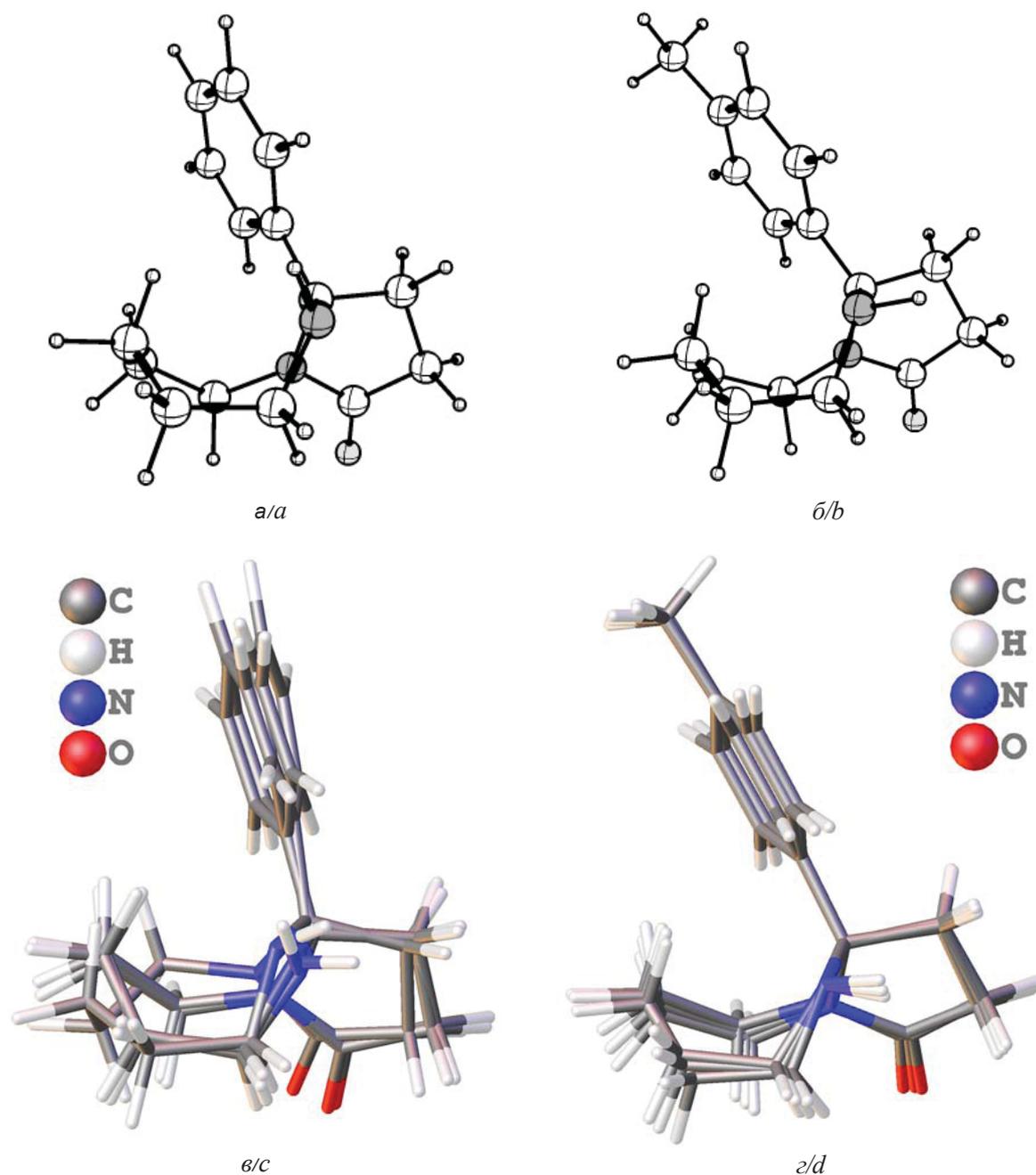


Рис. 3. Изображение одного из трёх стабильных конформеров **3a** (а) и **3b** (б) в проекции, показывающей конформацию ванны диазациклооктанового кольца; наложение трёх стабильных конформеров **3a** (в) и **3b** (г) (цвет online)
Fig. 3. The diagram of one of the three stable conformers of **3a** (a) and **3b** (b) in a projection showing the 'bath' conformation of the diazacyclohexane ring; the overlapping diagram of three stable conformers of **3a** (c) and **3b** (d) (color online)

Таким образом, показано, что конформационные возможности соединений **1–3**, несмотря на наличие значительного количества метиленовых групп, достаточно ограничены и осуществляются главным образом за счет поворотов бокового заместителя вокруг простой С-С связи. Согласно данным, полученным с помощью программы Frog2, конформация диазациклоалканового кольца

зависит от количества атомов в цикле, в частности, аннелированные шести- и семичленные циклы принимают наиболее выгодную конформацию кресла. Одновременно с этим увеличивается общее искажение молекулы, выраженное в большем отклонении её от планарности, и как следствие, выхода бокового ароматического заместителя из ортогонального положения, характерного для



бициклов с малым количеством атомов углерода в дизациклическом фрагменте, что отражается в увеличении вклада $\text{СН} \cdots \pi$ взаимодействий, и в том, что конформация ванны становится более выгодной для среднеразмерных циклов. Пирролоновое кольцо также с увеличением атомов углерода в аннелированном цикле искажается значительно, что выражается в увеличении доли заслонённости атомов метиленовых звеньев. Отмеченные особенности позволяют соединениям **1–3** проявлять значительную гибкость при взаимодействии с разного рода рецепторами.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-00218).

Список литературы

- Katritzky A. R., Qiu G., He H.-Y., Yang B. Novel Syntheses of Hexahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]imidazoles and Octahydroimidazo[1,2-a]pyridines // *J. Org. Chem.* 2000. Vol. 65, № 12. P. 3683–3689. DOI: 10.1021/jo991881z
- Chimirri A., De Sarro A., De Sarro G., Gitto R., Zappala M. Synthesis and anticonvulsant properties of 2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-one derivatives // *Il Farmaco.* 2001. Vol. 56. P. 821–826. DOI: 10.1016/s0014-827x(01)01147-8
- Lee E. C. Y., Carpino P. A. Melanocortin-4 receptor modulators for the treatment of obesity: a patent analysis (2008–2014) // *Pharm. Pat. Anal.* 2015, Vol. 4, № 2. P. 95–107. DOI: 10.4155/PPA.15.1
- Гринёв В. С., Любунь Е. В., Егорова А. Ю. Влияние бензо(2,3-*b*)-1,4-диаза- и бензо-1-аза-4-оксабицикло[3.3.0]октан-8-онов на регуляцию роста пшеницы *Triticum aestivum* L. // *Агрохимия.* 2011. № 3. С. 46–50.
- Гринёв В. С., Бурухина О. В., Госенова О. Л., Анасанова Н. В., Егорова А. Ю. Влияние новых регуляторов роста бензимидазольного и тиазинового рядов на развитие кукурузы *Zea mays* L. // *Агрохимия.* 2013. № 7. С. 42–48.
- Гринёв В. С., Егорова А. Ю. Способы построения (бензо)пирроло[1,2-*a*]имидазолонов (микрообзор) // *Химия гетероциклических соединений.* 2016. № 52, вып. 10. С. 785–787. DOI: 10.1007/s10593-016-1966-8.
- Miteva M. A., Guyon F., Tuffery P. Frog2: Efficient 3D conformation ensemble generator for small compounds // *Nucleic Acids Research.* 2010. Vol. 38. P. W622–W627. DOI: 10.1093/nar/gkq325
- Амальчиева О. А., Егорова А. Ю. Реакции 3H-фуран-2-онов с 1,2-бинуклеофилами // *Журн. орг. химии.* 2006. Т. 42, вып. 9. С. 1358–1361. DOI: 10.1134/S1070428006090144
- Гринёв В. С., Амальчиева О. А., Егорова А. Ю., Любунь Е. В. Взаимодействие 4-оксокислот и 5-R-3H-фуран-2-онов с 1,2-бинуклеофилами ароматического и алициклического рядов // *Журн. орг. химии.* 2010. Т. 46, вып. 9. С. 1376–1379. DOI: 10.1134/S1070428010090198
- Cheney B. V. Structure-Activity Relationships for Drugs Binding to the Agonist and Antagonist States of the Primary Morphine Receptor // *J. Med. Chem.* 1988. Vol. 31. P. 521–531. DOI: 10.1021/jm00398a007
- Bradbury S. P., Mekenyan O. G., Ankley G. T. Quantitative structure- activity relationships for polychlorinated hydroxybiphenyl estrogen receptor binding affinity : An Assessment of conformer flexibility // *Environ. Toxicol. Chem.* 1996. Vol. 15. P. 1945–1954. DOI: 10.1002/etc.5620151113
- Dahl S. G. Molecular Models and Structure-Activity Relationships // Csernansky J. G. (ed.), *Antipsychotics.* Vol. 120 of Handbook of Experimental Pharmacology. Berlin : Springer Berlin Heidelberg, 1996. P. 29–41.

Образец для цитирования:

Гринёв В. С., Линькова Е. И., Егорова А. Ю. Синтез и конформационные особенности пергидропирролодизациклоалканонов // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 2. С. 122–130. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-122-130>

Synthesis and Conformation Features of Perhydropyrrolo-diazacycloalkanones

V. S. Grinev, E. I. Linkova, A. Yu. Egorova

Vyacheslav S. Grinev, <https://orcid.org/0000-0002-0627-6804>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia; Institute of Biochemistry and Physiology of Plants and Microorganisms, Russian Academy of Sciences, 13 Pros. Entuziastov, Saratov 410049, Russia, grinev@ibppm.ru

Elena I. Linkova, <https://orcid.org/0000-0001-9925-2897>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, alenaji2006@mail.ru

Alevtina Yu. Yegorova, <https://orcid.org/0000-0002-4368-0021>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, yegorovaay@gmail.com

The reactions of 4-phenyl and 4-(*p*-tolyl)-4-oxobutanoic acids with 1,3-diaminopropane, 1,4-diaminobutane, 1,5-diaminopentane by heating in an aprotic non-polar solvent initially proceed through a nucleophilic attack of the amino group on the carbon atom of the oxoacid carbonyl group to form the corresponding amide. Subsequent intramolecular cyclodehydration leads to pyrrolidone, which, in turn, undergoes heterocyclization with the formation of the corresponding bicyclic products 8a-phenyl- and 8-(*p*-tolyl)-hexahydropyrrolo [1,2-*a*]pyrimidin-6(2H)-one (**1a,b**), 9a-phenyl- and 9a-(*p*-tolyl)-



octahydro-7H-pyrrolo[1,2-a][1,3]diazepin-7-one (**2a,b**), 10a-phenyl- and 10a-(*p*-tolyl)-octahydropyrrolo[1,2-a][1,3]diazocin-8(2H)-one (**3a,b**). The use of longer chain terminal binucleophiles, such as 1,5-diaminopentane under conditions of synthesis in benzene or toluene did not lead to double heterocyclization with the formation of fused bicyclic structures and the reaction stopped at the stage of amide formation. The corresponding bicyclic 10a-phenyl- and 10a-(*p*-tolyl)-octahydropyrrolo[1,2-a][1,3]diazocin-8(2H)-ones (**3a,b**) were only obtained using a higher boiling *o*-xylene, which is most likely due to the conformational difficulties in steric convergence of reacting groups. The structures of the obtained compounds were determined using the dataset of the elemental analysis, IR, ¹H NMR spectroscopy data. The study of the conformational capabilities of the synthesized compounds, which are important from the point of view of structure-activity relationships (SAR), showed that the presence of several methylene units in molecules of compounds **1–3** of several methylene units, as well as a side aromatic substituent capable of rotating around a simple C–C bond, determines their wide conformational properties, and as a result, a potentially high affinity for a wide range of receptors.

Keywords: pyrrolopyrimidinones, pyrrolo-diazepinones, pyrrolo-diazocinones, conformational analysis.

Received: 23.12.2019 / Accepted: 17.01.2020 / Published: 01.06.2020

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

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Science Foundation (project No. 9-73-00218).

References

1. Katritzky A. R., Qiu G., He H.-Y., Yang B. Novel Syntheses of Hexahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]imidazoles and Octahydroimidazo[1,2-a]pyridines. *J. Org. Chem.*, 2000, vol. 65, no. 12, pp. 3683–3689. DOI: 10.1021/jo991881z
2. Chimirri A., De Sarro A., De Sarro G., Gitto R., Zappala M. Synthesis and anticonvulsant properties of 2,3,3a,4-tetrahydro-1H-pyrrolo[1,2-a]benzimidazol-1-one derivatives. *Il Farmaco.*, 2001, vol. 56, pp. 821–826. DOI: 10.1016/s0014-827x(01)01147-8
3. Lee E. C. Y., Carpino P. A. Melanocortin-4 receptor modulators for the treatment of obesity: a patent analysis (2008–2014). *Pharm. Pat. Anal.*, 2015, vol. 4, no. 2, pp. 95–107. DOI: 10.4155/PPA.15.1
4. Grinev V. S., Lyubun' E. V., Egorova A. Yu. The influence of benzo(2,3-*b*)-1,4-diaza- and benzo-1-aza-4-oxabicyclo[3.3.0]octan-8-ones on plant growth regulation of wheat *Triticum aestivum* L. *Agrokhimiya*, 2011, vol. 3, pp. 46–50 (in Russian).
5. Grinev V. S., Burukhina O. V., Gosenova O. L., Apanasova N. V., Egorova A. Yu. The influence of novel plant growth regulators of benzimidazole and thiazine series on corn *Zea mays* L. *Agrokhimiya*, 2013, vol. 7, pp. 42–48 (in Russian).
6. Grinev V. S., Egorova A. Yu. Methods of constructing (benzo)pyrrolo[1,2-a]imidazolones (microreview). *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 2016, 2016, no. 52, iss. 10, pp. 785–787. DOI: 10.1007/s10593-016-1966-8
7. Miteva M. A., Guyon F., Tuffery P. Frog2: Efficient 3D conformation ensemble generator for small compounds. *Nucleic Acids Research*, 2010, vol. 38, pp. W622–W627. DOI: 10.1093/nar/gkq325
8. Amal'chieva O. A., Egorova A. Yu. Reaction of furan-2(3H)-ones with 1,2-binucleophiles. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2006, vol. 42, iss. 9, pp. 1340–1343. DOI: 10.1134/S1070428006090144
9. Grinev V. S., Amal'chieva O. A., Egorova A. Yu., Lyubun' E. V. Reaction of 4-oxocarboxylic acids and 5-substituted 3H-furan-2-ones with 1,2-binucleophiles of aromatic and alicyclic series. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2010, vol. 46, iss. 9, pp. 1378–1382. DOI: 10.1134/S1070428010090198
10. Cheney B. V. Structure-Activity Relationships for Drugs Binding to the Agonist and Antagonist States of the Primary Morphine Receptor. *J. Med. Chem.*, 1988, vol. 31, pp. 521–531. DOI: 10.1021/jm00398a007
11. Bradbury S. P., Mekenyan O. G., Ankley G. T. Quantitative structure- activity relationships for polychlorinated hydroxybiphenyl estrogen receptor binding affinity: An Assessment of conformer flexibility. *Environ. Toxicol. Chem.*, 1996, vol. 15, pp. 1945–1954. DOI: 10.1002/etc.5620151113
12. Dahl S. G. Molecular Models and Structure-Activity Relationships. In: Csernansky J. G. (ed.), *Antipsychotics. Vol. 120 of Handbook of Experimental Pharmacology*, Berlin, Springer Berlin Heidelberg, 1996, pp. 29–41.

Cite this article as:

Grinev V. S., Linkova E. I., Egorova A. Yu. Synthesis and Conformation Features of Perhydropyrrolo-diazacycloalkanes. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 122–130 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-122-130>



УДК 612.396.13

Улучшенный способ синтеза 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопиранозы – гликозилирующих агентов различных биологически активных соединений



А. В. Спиридонова, Н. В. Красникова, С. В. Красников

Спиридонова Александра Викторовна, студентка 1-го курса магистратуры химико-технологического факультета, Ярославский государственный технический университет, spiridonova_sashulya@mail.ru

Красникова Наталия Владимировна, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов химико-технологического факультета, Ярославский государственный технический университет, kamkinanv@ystu.ru

Красников Сергей Владиславович, доктор химических наук, научный сотрудник межфакультетской лаборатории, Ярославский государственный технический университет, krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

Реакции *O,N*-гликозилирования используются для синтеза пролекарств на основе различных фармацевтических субстанций, что позволяет существенно улучшить их фармакокинетические и фармакодинамические параметры, а также снизить токсические эффекты. В настоящем исследовании стояла задача предложить новые варианты синтеза активных гликозилирующих агентов, превосходящие ранее известные с точки зрения использования высокотоксичных веществ, аномального состава продуктов и времени реакции. Для этого в первом случае 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетат глюкозы с высокой стереоселективностью и выходом бромировали в смеси уксусной кислоты и хлористого метилена бромоводородом, который получали отдельно при взаимодействии тетралина и брома (4 моль бромоводорода на 1 моль тетралина) и подавали непосредственно в реакционную смесь. Во втором случае 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетат глюкозы также с высокой стереоселективностью и выходом хлорировали по гликозидному атому заранее приготовленной смесью хлористого тионила и уксусной кислоты, что позволило в 4 раза снизить время реакции. В третьем случае при получении α,β -D-тетраацетоглюкозы использовался диэтиламин, обладающий более сильными нуклеофильными свойствами в отличие от ранее использовавшихся для этого первичных аминов, благодаря чему реакция протекала с полной конверсией в 2,5 раза быстрее. Структуры и строение полученных соединений доказаны совокупностью методов ИК, ^1H ЯМР спектроскопии и ГХ/МС анализа.

Ключевые слова: гликозилирующий агент, α -D-ацетобромглюкоза, α -D-ацетохлорглюкоза, α,β -D-тетраацетоглюкоза, *N,O*-гликозиды.

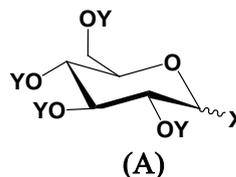
Поступила в редакцию: 02.12.2019 / Принята: 25.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-131-136>

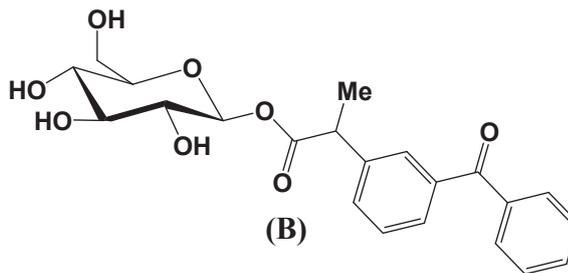
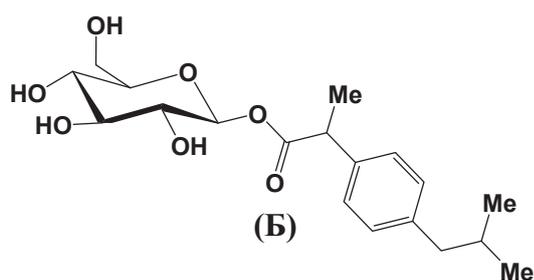
Введение

Гликозилирующие агенты (А) имеют широкое применение для введения фрагмента глюкозы в структуру различных веществ, т.е. синтеза гликозидов, с целью изменения профиля их биологической активности, снижения токсичности и повышения гидрофильности. Так, они используются в синтезе инсектицидов [1], косметических средств [2], вакцин против бруцеллеза [3], микобактериоза [4], менингита [5], биологически активных добавок к пище [6] и т.д.



где X – Hal, OH, OAlk и др.; Y = Ac, Bn, Vz и др.

Значительный интерес представляют данные о применении гликозилирующих агентов для модификации фармацевтических субстанций, в частности, нестероидных противовоспалительных средств, для снижения негативного влияния на желудочно-кишечный тракт (язворогенности) [7]. Так, при сравнительных исследованиях *in vivo* гликозида ибупрофена (Б) и самого ибупрофена было показано, что у гликозида индекс язворогенности в 3 раза меньше, а противовоспалительная и анальгетическая активности на 50–70% больше [8]. Аналогичный эффект наблюдался и в случае с кетопрофеном и его гликозидным производным (В) [9].



В приведенных примерах гликозиды выступают в качестве пролекарств фармацевтических субстанций, так как для них в проведенных фармакокинетических исследованиях наблюдались более высокие значения максимальной концентрации в плазме крови и биодоступности по сравнению с исходной субстанцией [8, 9].

Как известно, химическая активность агентов (А) в реакции гликозилирования сильно зависит от природы группы X, а аномерный состав (А) от условий введения этой группы [10]. В то же время наиболее простыми по строению и одновременно достаточно активными являются гликозилирующие агенты, где X – атом галогена или гидроксигруппа. В связи с этим целью настоящей работы было изучение возможности улучшить существующие методы синтеза гликозилирующих агентов с такими группами с целью их дальнейшего использования для модификации широкой серии биологически активных соединений.

Материалы и методы

Спектры ^1H ЯМР регистрировались на приборе Varian VXR (300 МГц) в растворе DMSO-d_6 и CDCl_3 . ИК спектры записаны на спектрометре Perkin-Elmer RX-1 в виде суспензии в вазелиновом масле, помещенной между пластинами из КВг. Хроматомасс-спектры записывались на приборе Clarus-500. Температуры плавления определялись на приборе BUCHI Melting Point M-560. Однородность полученных соединений контролировались методом ТСХ на пластинах Sorbfil. Состав элюента *n*-гексан/толуол/ацетон = 16 мл/16 мл/10 мл, проявка осуществлялась в парах йода (1-й способ). Состав элюента бутанол-1/вода/уксусная кислота = 12 мл/5 мл/3 мл, проявка осуществлялась обработкой реактивом состава бутанол-1/вода/уксусная кислота/фосфорная кислота/*n*-толуидин/дифениламин = 12 мл/5 мл/3 мл/2 мл/0.235 г/2 г, а затем выдерживанием при 120 °С в течение 5 мин (2-й способ).

2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозилбромид (2)

4.5 г (11.0 ммоль) 1,2,3,4,6- β -*D*-пентаацетата глюкозы при перемешивании растворили в смеси, состоящей из 25 мл хлористого метилена и 5 мл ледяной уксусной кислоты. Через полученный раствор пропускали ток бромоводорода, подававшийся из реакционной установки, в которой к смеси 13 мл (95.0 ммоль) тетралина и 20 мл четыреххлористого углерода при нагревании прикапывали 21 мл (400 ммоль) брома. При этом в растворе образующегося бромиды поддерживали температуру не выше 5 °С с использованием ледяной бани. Далее реакцию смесь оставили на ночь при комнатной температуре, а затем к ней добавили 25 мл хлористого метилена, промыли трижды по 30 мл водой и 30 мл 5 %-ного раствора соды, а затем осушили хлоридом кальция. После этого растворитель удалили в вакууме, а полученный твердый остаток перекристаллизовали из смеси диэтилового эфира и петролейного эфира (1:1). Получили 4.1 г (86 %) 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозилбромид. Т. пл. 87–89 °С. R_f 0.62 (1-й способ). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 2.03 (с, 3H, CH_3), 2.06 (с, 3H, CH_3), 2.10 (с, 3H, CH_3), 2.12 (с, 3H, CH_3), 4.12 (м, 1H, H-5), 4.25–4.40 (м, 2H, CH_2), 4.83 (м, 1H, H-4), 5.17 (м, 1H, H-3), 5.55 (м, 1H, H-2), 6.52 (д, 1H, H-1, $J = 4.5$ Гц). ИК, ν , cm^{-1} : 1744, 609, 555. ГХ/МС, m/z : 411.

2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -*D*-глюкопиранозилхлорид (3)

К 0.5 г 1,2,3,4,6- β -*D*-пентаацетата глюкозы (1.3 ммоль) добавляли 8 мл хлористого метилена. После его растворения, при перемешивании и при температуре 5° С, прикапывали смесь, состоящую из 1.5 мл хлористого тионила (20.7 ммоль) и 0.24 мл уксусной кислоты (3.9 ммоль). Далее реакцию вели при комнатной температуре 6 ч. Реакционную смесь оставляли на ночь при охлаждении. Растворитель отгоняли под вакуумом, а образовавшуюся сиропоподобную массу перекристаллизовывали из диизопропило-



вого эфира. Получили 0.38 г (90%) кристаллов желтого цвета 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилхлорида. Т. пл. 92–96 °С. R_f 0,59 (1-й способ). ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3), δ : 2.04 (с, 3H, CH_3), 2.06 (с, 3H, CH_3), 2.10 (с, 3H, CH_3), 2.13 (с, 3H, CH_3), 4.14 (м, 1H, H-5), 4.30–4.45 (м, 2H, CH_2), 4.83 (м, 1H, H-4), 5.17 (м, 1H, H-3), 5.55 (м, 1H, H-2), 6.80 (д, 1H, H-1, $J = 4.4$ Гц). ИК, ν , cm^{-1} : 1747, 1236, 768. ГХ/МС, m/z : 367.

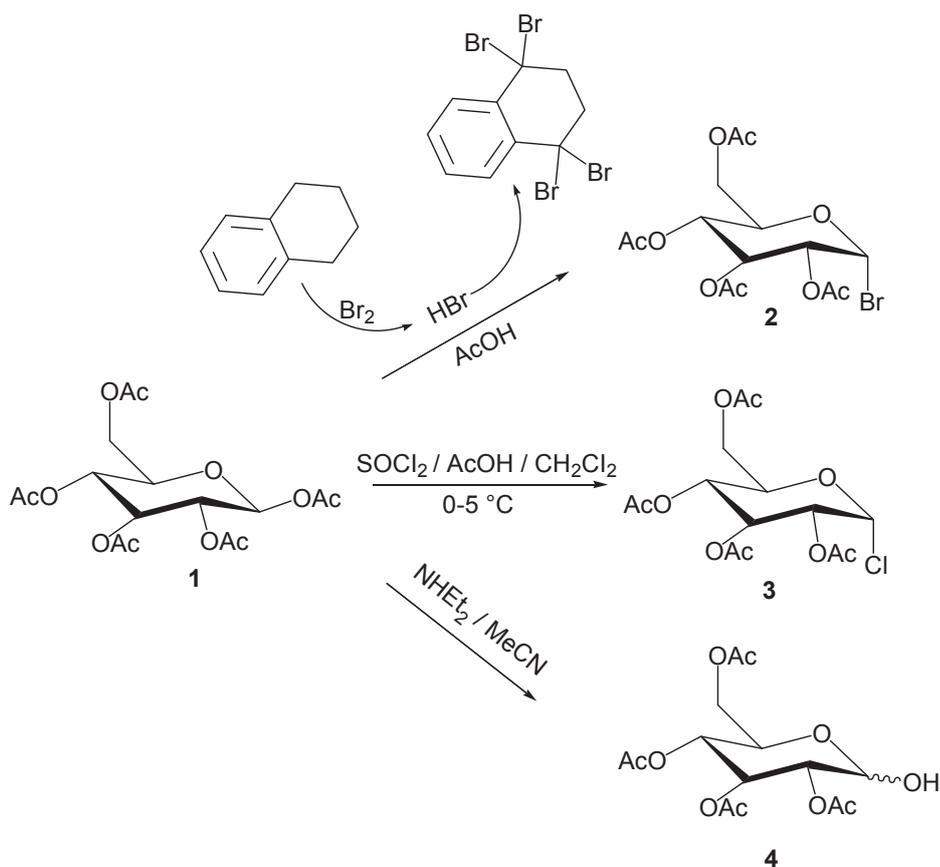
2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопираноза (4)

К 0.5 г 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетата глюкозы (1.3 ммоль) в 10 мл ацетонитрила добавляли 0.2 мл диэтиламина (2.0 ммоль). Далее реакцию вели при температуре 35–37° С в течение 10 ч при перемешивании. Растворитель отгоняли под вакуумом, а образовавшуюся массу растворяли в хлористом метиле и промывали три раза 5%-ным раствором соляной кислоты, затем водой и высушивали. Далее отгоняли хлористый метилен, а получившийся осадок перекристаллизовывали из диизопропилового эфира. Получили

0.27 г (75%) кристаллов желто-серого цвета 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозы. Т. пл. 93–95 °С. R_f 0.21 (2-й способ). ^1H ЯМР (300 МГц, DMSO-d_6), δ : 2.05 (с, 3H, CH_3), 2.08 (с, 3H, CH_3), 2.15 (с, 3H, CH_3), 2.18 (с, 3H, CH_3), 4.22 (м, 1H, H-5), 4.22–4.48 (м, 2H, CH_2), 4.80 (м, 1H, H-4), 5.17 (м, 1H, H-3), 5.65 (м, 1H, H-2), 5.80 (с, 1H, OH), 6.85 (д, 0.8H, H-1, $J = 4.0$ Гц, α -аномер) и 7.08 (д, 0.2H, H-1, $J = 5.0$ Гц, β -аномер). ИК, ν , cm^{-1} : 3462, 1747, 1229, 1062. ГХ/МС, m/z : 348.

Результаты и их обсуждение

В данной работе нами осуществлялся поиск рациональных и эффективных методов синтеза на основе 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетата глюкозы (1) трех гликозилирующих агентов биологически активных соединений: 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилбромид (α -D-ацетобромглюкоза, 2), 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилхлорида (α -D-ацетохлорглюкоза, 3) и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозы (β -D-тетраацетоглюкоза, 4) (рисунки, таблица).



Синтез 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α,β -D-глюкопиранозы
 Synthesis of 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α -D-glucopyranosylhalogenes and 2,3,4,6-tetra-*O*-acetyl- α,β -D-glucopyranose

Условия проведенных реакций
Conditions of reactions

Соединение / Compound	Соотношение реагентов / Ratio of reagents	Растворитель / Solvent	Время, ч / Time, h	T, °C	α/β ***	Выход****, % / Yield, %	Конверсия*****, % / Conversion, %
2	Избыток HBr / Excess HBr	AcOH	4	5	Только α / Only α	86	>95
3	1/16/3*	CH ₂ Cl ₂	6	20	Только α / Only α	90	>95
4	1/1,5**	MeCN	10	35	4/1	75	>95

Примечание. * Мольное соотношение (1), хлористого тионила и уксусной кислоты; ** мольное соотношение (1) и диэтиламина; *** соотношение α/β определялось с помощью ¹H ЯМР спектроскопии; **** выход после кристаллизации (чистота >98%, вычисленная по данным ¹H ЯМР спектроскопии); ***** конверсия (1) в (2)–(4) определялась по данным ГХ/МС анализа реакционной смеси.

Note. * The molar ratio of (1), thionyl chloride and acetic acid; ** the molar ratio of (1) and diethylamine; *** ratio of α and β determined by ¹H NMR; **** isolated yield after crystallization (purity >98% as evaluated by ¹H NMR); ***** conversion of (1) in (2)–(4) determined by GC-MS analysis of the crude reaction mixtures.

Как известно из литературы, основным способом синтеза 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилбромид (2) является взаимодействие 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетата глюкозы (1), который используется как самостоятельный коммерчески доступный реактив, с раствором HBr в уксусной кислоте [10]. Кроме того, бромоводород может генерироваться непосредственно в ходе реакции галогенирования взаимодействием фосфора с бромом и последующим гидролизом трибромид фосфора [11].

В нашей работе мы использовали реакцию тетралина с бромом, а образующийся при этом бромоводород (4 моль HBr на 1 моль тетралина) направляли непосредственно в реакцию галогенирования исходного производного глюкопиранозы. Этот способ ранее не был описан в литературе и имеет ряд синтетических преимуществ перед методом с использованием фосфора с точки зрения трудоемкости выделения, наличия высокотоксичных примесей и чистоты целевого продукта, что особенно важно в синтезе фармацевтических субстанций. Так, мы получили бромид (2) с выходом 86%. Наличие в ИК спектре полос колебаний 609 см⁻¹ и 555 см⁻¹ позволило нам однозначно идентифицировать данный продукт как вторичный бромид. В ¹H ЯМР спектре бромида (2) при химическом сдвиге 6.52 м.д. наблюдался дуплет для протона при гликозидном атоме углерода с ³J_{1,2} = 4.5 Гц, что подтверждает образование α -аномера.

Второй гликозилирующий агент, 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- α -D-глюкопиранозилхлорид (3), был получен так же из 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетата глюкозы (1) в хлористом метиле с использо-

ванием реакции хлорирования (см. рисунок). В этой реакции хлорирующий агент HCl образовывался *in situ* в результате взаимодействия хлористого тионила и уксусной кислоты. В нашем исследовании было предложено использовать заранее приготовленную смесь хлористого тионила и уксусной кислоты в соотношении 16:3 по объему, которую в течение 10–15 мин прикапывали к раствору соединения (1) при охлаждении и дальнейшем перемешивании реакционной смеси в течение 6 ч при комнатной температуре. Время реакции определялось с помощью ТСХ контроля (отбор проб через 1 ч). Данный порядок смешения реагентов позволил существенно снизить время протекания реакции по сравнению с литературными данными [12] с 24 до 6 ч и получить продукт (3) с выходом 90%.

Образование в качестве продукта соединения (3) доказано с помощью ИК и ¹H ЯМР спектроскопии. В ИК спектре хлорида (3) наблюдались сильные полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы, относящейся к сложному эфиру, 1747 см⁻¹ и 1236 см⁻¹, валентные колебания связи C-Cl при 768 см⁻¹. В ¹H ЯМР спектре (3) при химическом сдвиге 6.80 м.д. наблюдали появление дуплета для протона при гликозидном атоме углерода с ³J_{1,2} = 4.4 Гц, что также подтверждает образование α -аномера.

Третий гликозилирующий агент, 2,3,4,6-тетра-*O*-ацетил- β -D-глюкопиранозу (4), получали из 1,2,3,4,6- β -D-пентаацетата глюкозы (1) в ацетонитриле с помощью реакции аммонолиза при температуре 35 °C и перемешивании (см. рисунок). Из литературы известны данные об использовании 1,5-кратного избытка первичных



аминов в таких превращениях при комнатной температуре в течение суток [5, 13–15] и практически отсутствуют данные по использованию вторичных аминов. С целью ускорения реакции аммонолиза мы использовали диэтиламин как более сильный нуклеофил, а саму реакцию проводили при небольшом нагревании до 35° С. Время реакции так же, как и в предыдущем случае, контролировалось с помощью ТСХ. В результате был получен продукт (4) с выходом 75% при почти полной конверсии в течение 10 ч, строение которого доказано с помощью ИК-спектроскопии и ¹Н ЯМР спектроскопии. Так, в ИК спектре продукта (4) наблюдали полосы колебаний связи О-Н и С-ОН при 3462 см⁻¹ и 1063 см⁻¹ соответственно, которые позволяют подтвердить наличие вторичной спиртовой группы ОН. В ¹Н ЯМР спектре наблюдались характеристические сигналы протонов гидроксигрупп и пиранового цикла. Кроме того, наличие двух сигналов для протона при гликозидном атоме углерода свидетельствовало о соотношении α- и β-аномеров, которое составило в данном случае 4 к 1 соответственно. Варьирование температуры реакции аммонолиза показало, что при комнатной температуре в течение длительного времени реакция протекала очень медленно, а при повышении температуры до 56° С (температура кипения диэтиламина) происходит образование побочного N-гликозида.

Таким образом, нами были разработаны улучшенные по сравнению с литературными методы синтеза трех гликозилирующих агентов, которые в дальнейшем планируется сравнить в реакции O,N-гликозилирования биологически активных соединений.

Список литературы

1. Schramm S., Dettnerb K., Unverzagta C. Chemical and enzymatic synthesis of buprestin A and B-bitter acylglucosides from Australian jewel beetles (Coleoptera: Buprestidae) // *Tetrahedron Letters*. 2006. Vol. 47. P. 7741–7743. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.08.119
2. Huang S., Zhu Y., Pan Y., Wu S. Science Letters: Synthesis of arbutin by two-step reaction from glucose // *Journal of Zhejiang University SCIENCE*. 2004. Vol. 5 (12). P. 1509–1511.
3. Bundle D. R., Gerken M., Peter T. Synthesis of antigenic determinants of the Brucella a antigen, utilizing methyl 4-azido-4,6-dideoxy-α-D-mannopyranoside efficiently derived from D-mannose // *Carbohydrate Research*. 1988. Vol. 174. P. 239–251. DOI: 10.1016/0008-6215(88)85094-8
4. Aspinall G. O., Khare N. K., Sood R. K., Chatterjee D., Rivoire B., Brennan P. J. Structure of the glycopeptidolipid antigen of serovar 20 of the Mycobacterium avium serocomplex, synthesis of allyl glycosides of the outer di- and tri-saccharide units of the antigens of serovars 14 and 20, and serology of the derived neoglycoproteins // *Carbohydrate Research*. 1991. Vol. 216. P. 357–373. DOI: 10.1016/0008-6215(92)84173-P
5. Уткина Н. С., Елисеева Г. И., Николаев А. В., Шубаев В. Н. Фрагменты биополимеров, содержащих остатки гликозилфосфатов // *Биоорганическая химия*. 1993. Т. 19, № 2. С. 228–235.
6. Cao Z., Qu Y., Zhou J., Liu W., Yao G. Stereoselective Synthesis of Quercetin 3-O-Glycosides of 2-Amino-2-Deoxy-d-Glucose Under Phase Transfer Catalytic Conditions // *Journal of Carbohydrate Chemistry*. 2015. Vol. 34. P. 28–40.
7. Halen P. K., Murumkar P. R., Giridhar R., Yadav M. R. Prodrug Designing of NSAIDs // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2009. Vol. 9. P. 124–139. DOI: 10.2174/138955709787001695
8. Khan M. S. Y., Khan R. M. Synthesis of the prodrug ibuprofen - D-glucopyranoside and its biological evaluation as a better moiety than the parent drug // *Indian Journal of Chemistry*. 2002. Vol. 41B. P. 1052–1055.
9. Sahu J. K., Kaushik A., Banerjee L. Anti-inflammatory, analgesic and ulcerogenic activity of ketoprofen glucopyranoside conjugates // *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*. 2010. Vol. 1. P. 96–101.
10. Brito-Arias M. Synthesis and Characterization of Glycosides. 2nd ed. Switzerland : Springer International Publishing, 2016. Chapter 1, 2. DOI: 10.1007/978-3-319-32310-7
11. Vogel A. I. Textbook of Practical Organic Chemistry. 4th ed. L. : Longman, 1987. 1540 p.
12. Jansson K., Noori G., Magnusson G. 2-(Trimethylsilyl) ethyl Glycosides. Transformation into Glycopyranosyl Chlorides // *Journal of Organic Chemistry*. 1990. Vol. 55. P. 3181–3185. DOI: 10.1021/jo00297a038
13. Елисеева Г. И., Иванова И. А., Николаев А. В., Шубаев В. Н. Фрагменты биополимеров, содержащих остатки гликозилфосфатов. Водородфосфатный синтез гликозилфосфосахаров // *Биоорганическая химия*. 1991. Т. 17, № 10. С. 1401–1411.
14. Zandanel C., Mioskowski C., Baati R., Wagner A. Permethacrylated carbohydrates : synthesis and reactivity in glycosidation reaction // *Tetrahedron Letters*. 2009. Vol. 65. P. 9395–9402.
15. Cai T. B., Lu D., Tang X., Zhang Y., Landerholm M., Wang P. G. New Glycosidase Activated Nitric Oxide Donors: Glucose and 3- Morphorlinosydnonimine Conjugates // *Journal of Organic Chemistry*. 2005. Vol. 70, № 9. P. 3518–3524. DOI: 10.1021/jo050010o

Образец для цитирования:

Спиридонова А. В., Красникова Н. В., Красников С. В. Улучшенный способ синтеза 2,3,4,6-тетра-O-ацетил-α-D-глюкопиранозилгалогеноз и 2,3,4,6-тетра-O-ацетил-α,β-D-глюкопиранозы – гликозилирующих агентов различных биологически активных соединений // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 131–136. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-131-136>



Improved Synthesis of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylhalogenes and 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α,β -D-glucopyranose – Glycosylating Agents of Biologically Active Compounds

A. V. Spiridonova, N. V. Krasnikova, S. V. Krasnikov

Aleksandra V. Spiridonova, <https://orcid.org/0000-0003-0138-4715>, Yaroslavl State Technical University, 88 Moskovsky avenue, Yaroslavl 150023, Russia, spiridonova_sashulya@mail.ru

Natalia V. Krasnikova, <https://orcid.org/0000-0002-7221-3457>, Yaroslavl State Technical University, 88 Moskovsky avenue, Yaroslavl 150023, Russia, kamkinanv@ystu.ru

Sergey V. Krasnikov, <https://orcid.org/0000-0002-6145-2890>, Yaroslavl State Technical University, 88 Moskovsky avenue, Yaroslavl 150023, Russia, krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

O,N-Glycosylation reactions are used for the synthesis of prodrugs based on various pharmaceutical substances. This, in turn, can significantly improve their pharmacokinetic and pharmacodynamic parameters, as well as reduce toxic effects. In current study, the objective was to propose new variants of the synthesis of active glycosylating agents, superior to the previously known ones in terms of the use of highly toxic substances, the anomeric composition of the products and the reaction time. In the first case, in order to achieve the result, 1,2,3,4,6- α -D-pentaacetate glucose with high stereoselectivity and yield was brominated in a mixture of acetic acid and methylene chloride with hydrogen bromide, which was obtained separately using the reaction of tetralin and bromine (4 mole of hydrogen bromide per 1 mole of tetralin) and added directly into the reaction mixture. In the second case, 1,2,3,4,6- α -D-pentaacetate glucose with high stereoselectivity and yield was chlorinated on the glycoside atom with a pre-prepared mixture of thionyl chloride and acetic acid, which allowed us to reduce the reaction time by 4 times. In the third case, to prepare α,β -D-tetraacetoglucose, diethylamine was used, which has stronger nucleophilic properties in contrast to the previously used primary amines, so that the reaction proceeded with full conversion 2.5 times faster. The structures and the variants of the obtained compounds are determined by a set of methods of IR, ¹H NMR spectroscopy and GC/MS analysis.

Keywords: glycosylating agent, α -D-acetobromoglucose, α -D-acetochloroglucose, α,β -D-tetraacetoglucose, N,O-glycoside.

Received: 02.12.2019 / Accepted: 25.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

- Schramm S., Dettnerb K., Unverzagta C. Chemical and enzymatic synthesis of buprestin A and B-bitter acylglucosides from Australian jewel beetles (Coleoptera: Buprestidae). *Tetrahedron Letters*, 2006, vol. 47, pp. 7741–7743. DOI: 10.1016/j.tetlet.2006.08.119
- Huang S., Zhu Y., Pan Y., Wu S. Science Letters: Synthesis of arbutin by two-step reaction from glucose. *Journal of Zhejiang University SCIENCE*, 2004, vol. 5 (12), pp. 1509–1511.
- Bundle D. R., Gerken M., Peter T. Synthesis of antigenic determinants of the Brucella a antigen, utilizing methyl 4-azido-4,6-dideoxy- α -D-mannopyranoside efficiently derived from D-mannose. *Carbohydrate Research*, 1988, vol. 174, pp. 239–251. DOI: 10.1016/0008-6215(88)85094-8
- Aspinall G. O., Khare N. K., Sood R. K., Chatterjee D., Rivoire B., Brennan P. J. Structure of the glycopeptidolipid antigen of serovar 20 of the Mycobacterium avium serocomplex, synthesis of allyl glycosides of the outer di- and tri-saccharide units of the antigens of serovars 14 and 20, and serology of the derived neoglycoproteins. *Carbohydrate Research*, 1991, vol. 216, pp. 357–373. DOI: 10.1016/0008-6215(92)84173-P
- Utkina N. S., Eliseeva G. I., Nikolaev A. V., Shibaev V. N. Fragments of biopolymers containing glycosyl phosphate residues. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 1993, vol. 19, no. 2, pp. 228–235 (in Russian).
- Cao Z., Qu Y., Zhou J., Liu W., Yao G. Stereoselective Synthesis of Quercetin 3-O-Glycosides of 2-Amino-2-Deoxy-d-Glucose Under Phase Transfer Catalytic Conditions. *Journal of Carbohydrate Chemistry*, 2015, vol. 34, pp. 28–40.
- Halen P.K., Murumkar P. R., Giridhar R., Yadav M. R. Prodrug Designing of NSAIDs. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2009, vol. 9, pp. 124–139. DOI: 10.2174/138955709787001695
- Khan M. S. Y., Khan R. M. Synthesis of the prodrug ibuprofen - D-glucopyranoside and its biological evaluation as a better moiety than the parent drug. *Indian Journal of Chemistry*, 2002, vol. 41B, pp. 1052–1055.
- Sahu J. K., Kaushik A., Banerjee L. Anti-inflammatory, analgesic and ulcerogenic activity of ketoprofen glucopyranoside conjugates. *International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 2010, vol. 1, pp. 96–101.
- Brito-Arias M. *Synthesis and Characterization of Glycosides*. 2nd ed. Switzerland, Springer International Publishing, 2016. Chapter 1, 2. DOI: 10.1007/978-3-319-32310-7
- Vogel A. I. *Textbook of Practical Organic Chemistry*. 4th ed. London, Longman, 1987. 1540 p.
- Jansson K., Noori G., Magnusson G. 2-(Trimethylsilyl) ethyl Glycosides. Transformation into Glycopyranosyl Chlorides. *Journal of Organic Chemistry*, 1990, vol. 55, pp. 3181–3185. DOI: 10.1021/jo00297a038
- Eliseeva G. I., Ivanova I. A., Nikolaev A. V., Shibaev V. N. Fragments of biopolymers containing glycosyl phosphate residues. Hydrogen phosphate synthesis of glycosylphosphosugars. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 1991, vol. 17, no. 10, pp. 1401–1411 (in Russian).
- Zandanel C., Mioskowski C., Baati R., Wagner A. Permethacrylated carbohydrates: synthesis and reactivity in glycosidation reaction. *Tetrahedron Letters*, 2009, vol. 65, pp. 9395–9402.
- Cai T. B., Lu D., Tang X., Zhang Y., Landerholm M., Wang P. G. New Glycosidase Activated Nitric Oxide Donors: Glucose and 3- Morphorlinosydnnonimine Conjugates. *Journal of Organic Chemistry*, 2005, vol. 70, no. 9, pp. 3518–3524. DOI: 10.1021/jo050010o

Cite this article as:

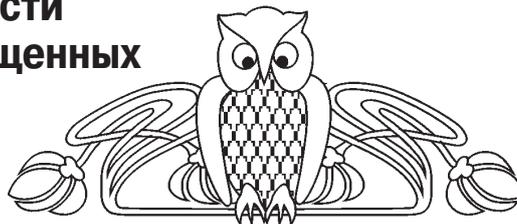
Spiridonova A. V., Krasnikova N. V., Krasnikov S. V. Improved Synthesis of 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α -D-glucopyranosylhalogenes and 2,3,4,6-tetra-O-acetyl- α,β -D-glucopyranose – Glycosylating Agents of Biologically Active Compounds. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 131–136 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-131-136>



УДК 57.084.1:574.64

Оценка рострегулирующей активности и экотоксичности диарилидензамещенных циклогексанонов

С. М. Рогачева, А. С. Жутов, Н. А. Шилова,
И. Н. Клочкова, С. В. Борисова



Рогачева Светлана Михайловна, доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин, Саратовский медицинский университет Реавиз; профессор кафедры «Природная и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., smro13@yandex.ru

Жутов Александр Сергеевич, кандидат биологических наук, доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., alexander.zhutov@gmail.com

Шилова Наталья Александровна, кандидат биологических наук, доцент кафедры мобилизационной подготовки здравоохранения и медицины катастроф, Саратовский государственный медицинский университет имени В. И. Разумовского, shilowa.natalya@yandex.ru

Клочкова Ираида Николаевна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической и биоорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, v-klochkov1@yandex.ru

Борисова Светлана Васильевна, аспирант кафедры органической и биоорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, chukaikinasv@gmail.com

Проводится поиск новых биологически активных веществ с целью применения их в качестве гербицидов и регуляторов роста растений. В экспериментах использованы два соединения – 2-бензилиден-6-(*m*-нитробензилиден)циклогексанон (1) и 2-бензилиден-6-(*p*-фторбензилиден)циклогексанон (2), сходных по строению, но содержащих в бензольном кольце различные функциональные группы: $-NO_2$, $-F$. Изучено их дозозависимое действие на прорастание и рост пшеницы *Triticum aestivum* и сурепки *Barbarea vulgaris*. Установлено, что оба вещества в концентрации 1 г/л полностью подавляют прорастание семян, в концентрации 0.1 г/л ингибируют рост проростков обоих растений. В концентрационном диапазоне 0.0001–0.01 г/л соединения проявляют рострегулирующее действие в отношении выбранных растительных культур. Соединение 1 в концентрации 0.001 г/л проявляет значительное стимулирующее действие на прорастание семян (15 %) и рост проростков пшеницы (70–100%) и в меньшей степени на рост сурепки; фторсодержащее соединение 2 в той же концентрации ингибирует рост стеблей проростков пшеницы и в первые дни подавляет рост корней сурепки. Эко-токсикологические исследования показали, что фторсодержащее соединение является более токсичным, чем соединение, содержащее нитрогруппу. По результатам 2 биотестов (*Scenedesmus*

quadricauda (Turp.) Vreb., *Daphnia magna* Str.) соединение 2 в концентрации 0.01 г/л проявляет острую токсичность. Оба соединения в концентрации менее 0.001 г/л не являются токсичными, т.е. экологически безопасны и могут использоваться в качестве регуляторов роста растений.

Ключевые слова: диарилидензамещенные циклогексаноны, рострегулирующая активность, экотоксичность, биотестирование.

Поступила в редакцию: 17.01.2020 / Принята: 10.02.2020 /
Опубликована: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-137-145>

Введение

В течение ряда лет проводятся исследования биологической активности соединений, синтезируемых на кафедре органической и биоорганической химии Саратовского национального исследовательского государственного университета имени Н. Г. Чернышевского (СГУ) [1–4]. Научный и практический интерес к органическим соединениям различных классов обусловлен поиском новых биологически активных веществ (БАВ) с целью применения их в качестве пестицидов, в частности, гербицидов и регуляторов роста растений.

Исследование биологической активности потенциальных пестицидов должно сопровождаться оценкой их экотоксичности, которую проводят с помощью биотестирования [5]. В качестве тест-объектов используются, как правило, дафнии, микроводоросли, бактерии, инфузории, черви. Наиболее востребованными в экотоксикологии являются методы биотестирования с использованием микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb. и рачков *Daphnia magna* Str. [6, 7].

В настоящем исследовании для оценки рострегулирующей активности нами были выбраны два соединения – диарилидензамещенные циклогексаноны, сходные по строению, но содержащие различные функциональные группы (NO_2 и F) в одном бензольном кольце. Изучаемые соединения являются исходными в синтезе гетероциклических соединений, проявивших себя в качестве БАВ [1], их получают из доступного сырья в результате несложных синтезов, кроме того, они содержат фрагмент природных моно-

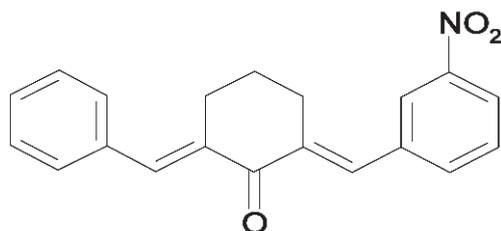


терпеноидов – ментанона и пулегона [8]. Химическое строение данных веществ предполагает их биоразложение в природной среде, что является важным условием применения пестицидов.

Целью данной работы явилось изучение рострегулирующей активности и экотоксичности диарилидензамещенных циклогексанонов, выявление различий биологической активности соединений в зависимости от характера функциональных групп.

Соединение 1

2-бензилиден-6-(*m*-нитробензилиден)циклогексанон



Навески исследуемых веществ (0.01 г) растворяли в 1 мл диметилсульфоксида (ДМСО), доводили до 10 мл дистиллированной водой при интенсивном перемешивании в течение 0.5–1 ч. Из полученных исходных растворов с концентрацией 1 г/л методом последовательного разведения готовили исследуемые растворы с концентрацией 0.1; 0.01; 0.001; 0.0001 г/л.

Определение рострегулирующего действия данных соединений проводили на семенах пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Яровая и сурепки обыкновенной (*Barbarea vulgaris* R.Br.). Семена исследуемых растений (10 шт.) помещали в чашки Петри на фильтровальную бумагу и заливали растворами соединений 1 и 2 в объеме 10 мл. В качестве контроля служил 1 % водный раствор ДМСО. Подготовленные образцы инкубировали при естественном освещении и температуре 26–30° С. На 1-е сутки эксперимента определяли всхожесть семян, на 3-е, 5-е и 7-е сутки – длину проростков и корней [1]. Эксперименты проводили в трех повторностях.

Определение экотоксичности соединений 1 и 2 проводили по изменению интенсивности флуоресценции хлорофилла микроводорослей *Scenedesmus quadricauda* (Turp.) Vreb., по выживаемости и трофической активности дафний *Daphnia magna* Str. согласно аттестованным методикам [7, 9, 10].

Культуру *S. quadricauda* выращивали на среде Прата в климатостате при искусственном

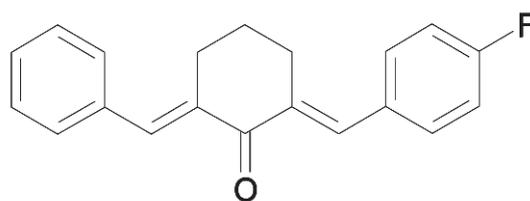
Экспериментальная часть

Исследования проводились на кафедре «Природная и техносферная безопасность» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А.

В качестве объектов исследования взяты следующие диарилидензамещенные циклогексаноны, синтезированные на кафедре органической и биоорганической химии СГУ:

Соединение 2

2-бензилиден-6-(*p*-фторбензилиден)циклогексанон



освещении интенсивностью 3000–10000 лк в течение 24 ч при температуре 24±1° С [9].

D. magna культивировали в климатостате Р2 при искусственном освещении интенсивностью 500–1000 лк в течение 16-часового дневного периода при температуре 24±1° С. Кормление осуществляли один раз в сутки ежедневно, добавляя суспензию микроводорослей [10].

Согласно методике [9] в химические стаканы наливали по 25 мл исследуемых растворов. Контролем служила дистиллированная вода. В каждый стакан пипеткой стерильно вносили по 0.025 мл концентрированных питательных растворов и 0.25 мл суспензии микроводорослей *S. quadricauda*. Содержимое стаканов перемешивали, закрывали алюминиевой фольгой и помещали в климатостат. После экспозиции в течение 72 ч на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама» измеряли интенсивность флуоресценции хлорофилла водорослей при $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, $\lambda_{\text{фл}} = 685$ нм. Затем рассчитывали относительное изменение параметра (*I*), в %:

$$I = \frac{I_o}{I_k} \cdot 100, \quad (1)$$

где I_o, I_k – средние значения интенсивности флуоресценции в опыте и контроле соответственно.

Определение токсичности исследуемых растворов по смертности *D. magna* проводили в течение 96 ч по методике [10]. В химический стакан наливали по 100 мл исследуемых растворов



и помещали по 10 штук одновозрастных рачков. Стаканчики закрывали алюминиевой фольгой и помещали в климатостат. Контролем служила отстоянная водопроводная вода с рН 7.0–7.5. Дафний кормили ежедневно, при этом растворы не меняли. Учет смертности дафний в опыте и контроле в 1-й день проводили через каждый час, а в последующие три дня 2 раза в сутки. На 4-й день эксперимента определяли количество выживших дафний в растворах и рассчитывали процент погибших особей в тестируемой воде (A , %) по сравнению с контролем:

$$A = \frac{X_k - X_o}{X_k} \cdot 100, \quad (2)$$

где X_k , X_o – количество выживших дафний в контроле и тестируемой воде соответственно.

Трофическую активность *D. magna* определяли по изменению интенсивности флуоресценции хлорофилла микроводорослей, используемых в качестве корма [7]. В химические стаканы наливали по 50 мл исследуемых растворов и сажали по 10 дафний в возрасте 6–24 ч без добавления корма. Рачков выдерживали в среде в течение суток при температуре 20° С и 12-часовом световом дне. Через сутки измеряли фоновую флуоресценцию каждого раствора на спектрофлуориметре «Флюорат-02-Панорама».

Затем в каждый образец добавляли суспензию водоросли и измеряли интенсивность флуоресценции сред сразу после их добавления и через 1 ч. Расчет трофической активности (F) *D. magna* проводили по формуле:

$$F = \frac{(I_t / I_o - I_\phi) V}{nt}, \quad (3)$$

где V – общий объем пробы, мл; n – количество дафний в пробе, шт.; t – время опыта, ч; I_o , I_t – интенсивность флуоресценции в начальный и конечный моменты опыта соответственно, отн. ед.; I_ϕ – фоновая интенсивность флуоресценции, отн. ед.; F – показатель трофической активности рачков – объем воды, профильтрованный одной дафнией в единицу времени, мл/даф.ч.

Статистическую обработку результатов осуществляли с использованием t -критерия Стьюдента, расчеты выполняли с применением пакета Microsoft Office Excel.

Результаты и их обсуждение

Изучено действие растворов соединений 1 и 2 в концентрационном диапазоне 0.0001–1.0 г/л на всхожесть семян культурного и сорного растений – пшеницы сорта Яровая и сурепки обыкновенной. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.

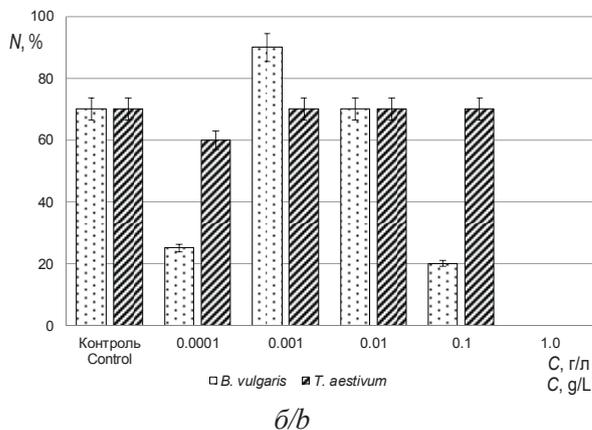
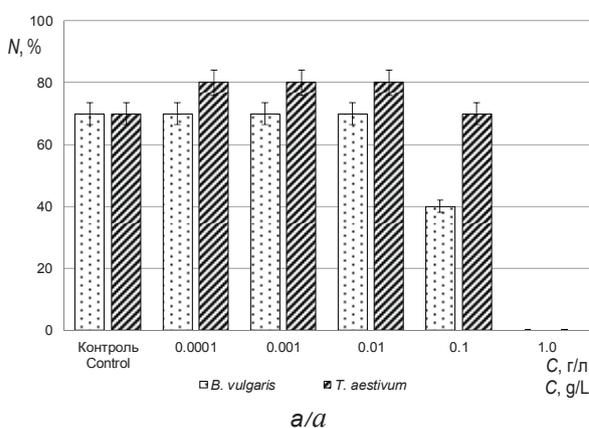


Рис. 1. Всхожесть семян (N , %) пшеницы (*T. aestivum*) и сурепки (*B. vulgaris*) в зависимости от концентрации (C , г/л) соединений 1 (а) и 2 (б) в среде инкубирования

Fig. 1. The germination of seeds (N , %) of *T. aestivum* and *B. vulgaris* depending on the concentration (C , g/L) of the compounds 1 (a) and 2 (b) in the incubation medium

На основании данных (см. рис. 1, а) можно заключить, что присутствие соединения 1 в среде в концентрациях 0.0001, 0.001 и 0.01 г/л увеличивает всхожесть семян пшеницы на 15% по сравнению с контролем. Всхожесть семян сурепки в этих же условиях наблюдается на

уровне контроля или ниже его. При содержании вещества 0.1 г/л наблюдается угнетение прорастания семян сурепки на 50%. В концентрации 1 г/л указанное соединение полностью угнетает процессы прорастания семян исследуемых культур.



Соединение 2 (см. рис. 1, б) в концентрациях 0.0001 и 0.1 г/л ингибирует всхожесть семян сурепки, не оказывая воздействия на всхожесть семян пшеницы. В концентрации 0.001 г/л данное вещество стимулирует процесс прорастания семян пшеницы (увеличение на 20%). В концентрации 1 г/л оно полностью подавляет процессы прорастания семян обоих видов растений, т.е. проявляет себя аналогично соединению 1.

Наблюдения за ростом корней и стеблей проростков пшеницы и корней проростков сурепки в присутствии испытуемых соединений

в различных концентрациях (0.0001–0.1 г/л) проводили в течение одной недели.

Результаты измерений длины корней и стеблей проростков пшеницы на 3-е, 5-е и 7-е сутки эксперимента представлены на рис. 2.

Из рис. 2, а видно, что соединение 1 в концентрации 0.001 г/л стимулирует рост корней и стеблей проростков пшеницы. На 3-и сутки происходит увеличение ростовых показателей в 2 раза относительно контроля. На 5-е и 7-е сутки тенденции сохраняются, но темпы роста снижаются. В концентрациях 0.01 и 0.0001 г/л данное вещество не оказывает воздействия на рост растения.

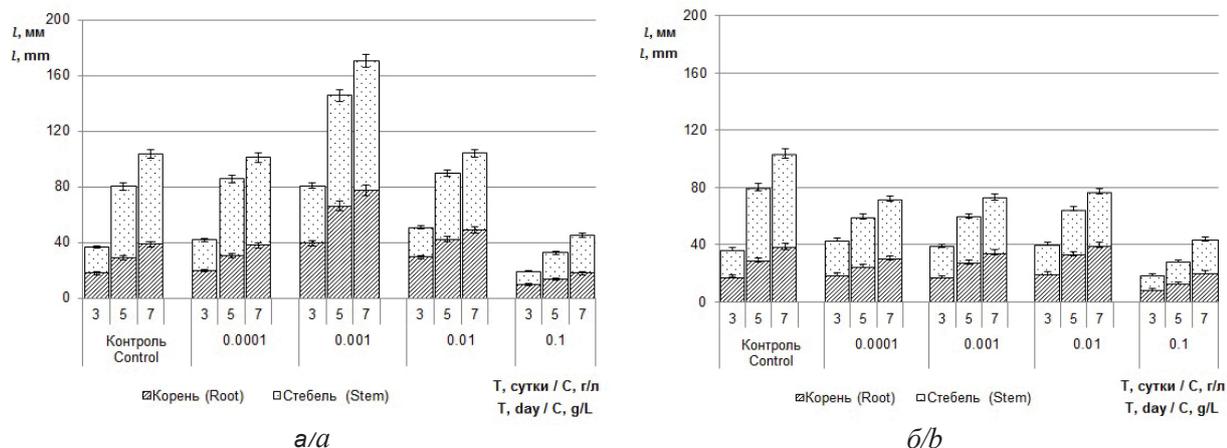


Рис. 2. Длина (l , мм) корней и стеблей проростков пшеницы (*T. aestivum*) в зависимости от концентрации (C , г/л) соединений 1 (а) и 2 (б) на 3-и, 5-е и 7-е сутки эксперимента

Fig. 2. The length (l , mm) of the roots and stems of *T. aestivum* seedlings depending on the concentration (C , g/L) of the compounds 1 (a) and 2 (b) on the 3rd, 5th and 7th days of the experiment

Соединение 2 (см. рис. 2, б) во всех исследуемых концентрациях угнетает рост стебля пшеницы и не оказывает воздействия на корень. При увеличении концентрации соединений 1 и 2 (см. рис. 2) до 0.1 г/л происходит ингибирование роста проростков пшеницы.

Результаты измерений длины корней сурепки приведены на рис. 3. Необходимо отметить, что за время эксперимента роста стеблей у сурепки не наблюдалось.

Из диаграммы (см. рис. 3, а) следует, что в течение трех суток эксперимента соединение 1 тормозит рост корней сурепки, на седьмые сутки длина корней значительно увеличивается (на 40%) по сравнению с контролем в средах с содержанием вещества 0.001–0.0001 г/л.

В течение 5 дней культивирования сурепки в растворах соединения 2 (см. рис. 3, б) с концентрацией 0.0001, 0.001, 0.01 г/л проявляется небольшой тормозящий эффект вещества на рост корней сурепки, на 7-е сутки вещество в концен-

трации 0.0001–0.001 г/л начинает стимулировать рост растения, длина корней увеличивается на 20% относительно контроля.

Оба соединения (см. рис. 3) при концентрации 0.1 г/л ингибируют рост сурепки.

Таким образом, установлено, что исследуемые диарилидензамещенные циклогексанона в концентрации 1 г/л полностью подавляют прорастание семян пшеницы и сурепки, в концентрации 0,1 г/л ингибируют рост проростков обоих растений. При меньших концентрациях в зависимости от функциональной группы в бензольном кольце они по-разному влияют на рост растений: соединение 1 (с нитрогруппой) в концентрации 0.001 г/л проявляет значительное стимулирующее действие на рост пшеницы и в меньшей степени на рост сурепки; соединение 2 (с фтором) в той же концентрации проявляет ингибирующее действие на рост стеблей проростков пшеницы и в первые дни подавляет рост корней сурепки.

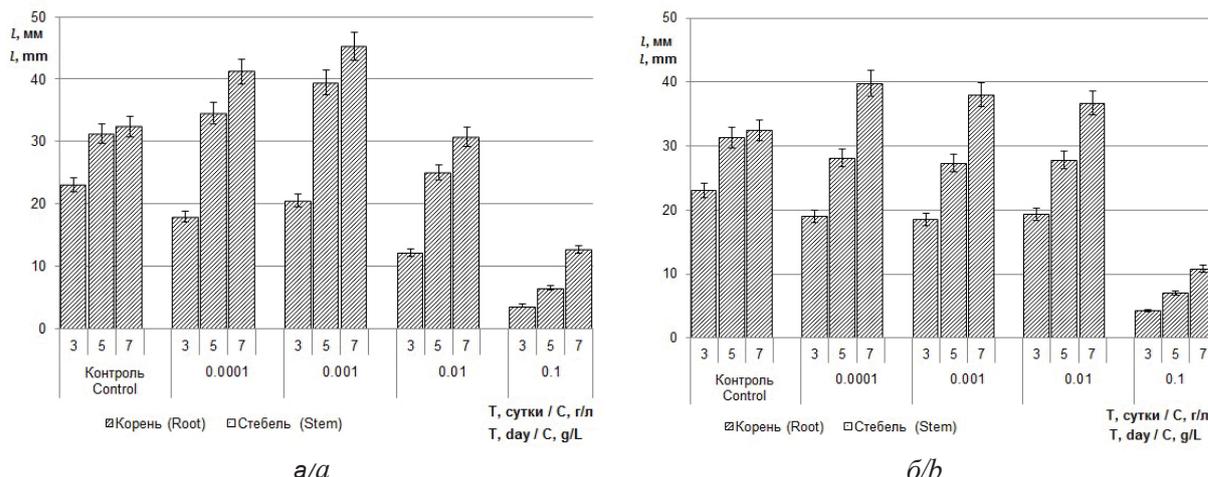


Рис. 3. Длина (l , мм) корней проростков сурепки (*B. vulgaris*) в зависимости от концентрации (C , г/л) соединений 1 (а) и 2 (б) на 3-и, 5-е и 7-е сутки эксперимента

Fig. 3. The length (l , mm) of the roots of *B. vulgaris* seedlings depending on the concentration (C , g/L) of the compounds 1 (а) and 2 (б) on the 3rd, 5th and 7th day of the experiment

Поскольку эти соединения можно рассматривать как перспективные рострегуляторы, нами изучалась их экотоксичность. Биотестирование проводили на двух тест-объектах (*S. quadricauda*, *D. magna*).

Оценка токсичности вещества по изменению интенсивности флуоресценции хлорофилла микроводорослей *S. quadricauda* предполагает определение степени отклонения опытного значения от контрольного: при отклонении до 20% пробу считают нетоксичной, при отклонении от 20 до 50% – токсичной, более 50% – очень токсичной [9].

Результаты биотестирования приведены на рис. 4, из которого видно, что интенсивность флуоресценции хлорофилла микроводорослей в присутствии соединения 1 в концентрации 0.0001 г/л снижается на 12% относительно контроля, это свидетельствует об отсутствии токсичности вещества в данной концентрации. Среда, содержащая соединение 1 в концентрациях 0.001 и 0.01 г/л, является токсичной, поскольку определяемые показатели снижаются на 33–34%.

При инкубировании *S. quadricauda* в растворе соединения 2 в концентрации 0.0001 г/л

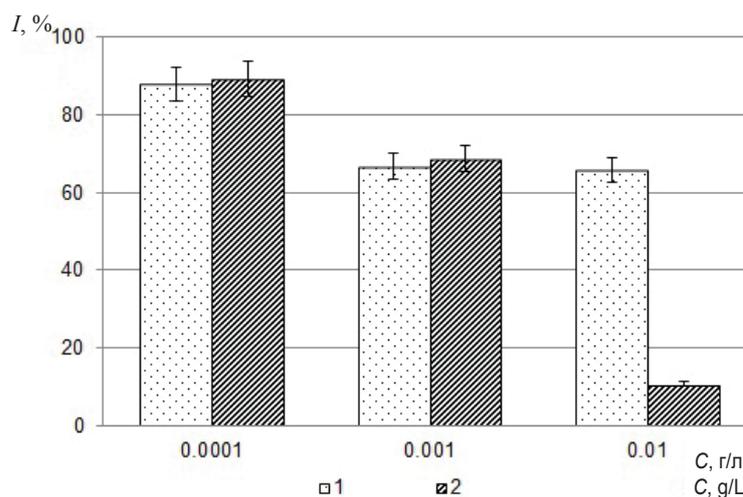


Рис. 4. Относительное значение интенсивности флуоресценции хлорофилла *S. quadricauda* (I , %) в зависимости от концентрации (C , г/л) соединений 1 и 2 в тестируемой среде

Fig. 4. Relative fluorescence intensity of *S. quadricauda* chlorophyll (I , %) depending on the concentration (C , g/L) of the compounds 1 and 2 in the test medium



наблюдается снижение интенсивности флуоресценции хлорофилла на 11% относительно контроля, что свидетельствует об отсутствии токсичности. При концентрации вещества 0.001 г/л исследуемый показатель снижается на 31%, т.е. проба токсична, при содержании 0.01 г/л тест-показатель снижается на 89%, что говорит о высокой степени токсичности пробы.

Таким образом, соединение 1 (содержащее нитрогруппу) является менее токсичным, чем соединение 2 (содержащее фтор).

На следующем этапе использовали для биотестирования культуру *D. magna*, определяли выживаемость дафний в растворах исследуемых веществ. На рис. 5 приведены диаграммы зависимости выживаемости дафний от концентрации соединений 1 и 2 в течение 96 ч эксперимента.

В соответствии с методикой [10], острой токсичностью обладает проба, воздействие которой вызывает гибель 50% рачков в течение 96 ч. По результатам проведенного эксперимента соединения 1 в исследуемых концентрациях острую токсичность не проявляет. Это соединение в концентрациях 0.01, 0.0001 г/л вызвало гибель только 20% особей на 3-е и 4-е сутки инкубирования (см. рис. 5, а).

Соединение 2 проявило острую токсичность в концентрации 0.01 г/л (см. рис. 5, б): на 2-е сутки опыта в растворе зафиксирована гибель 20% особей, на 3-и сутки наблюдалась гибель 40% дафний, на 4-е сутки погибло 60% особей. Растворы с содержанием вещества 0.001 и 0.0001 г/л токсичность по отношению к дафниям не проявляли.

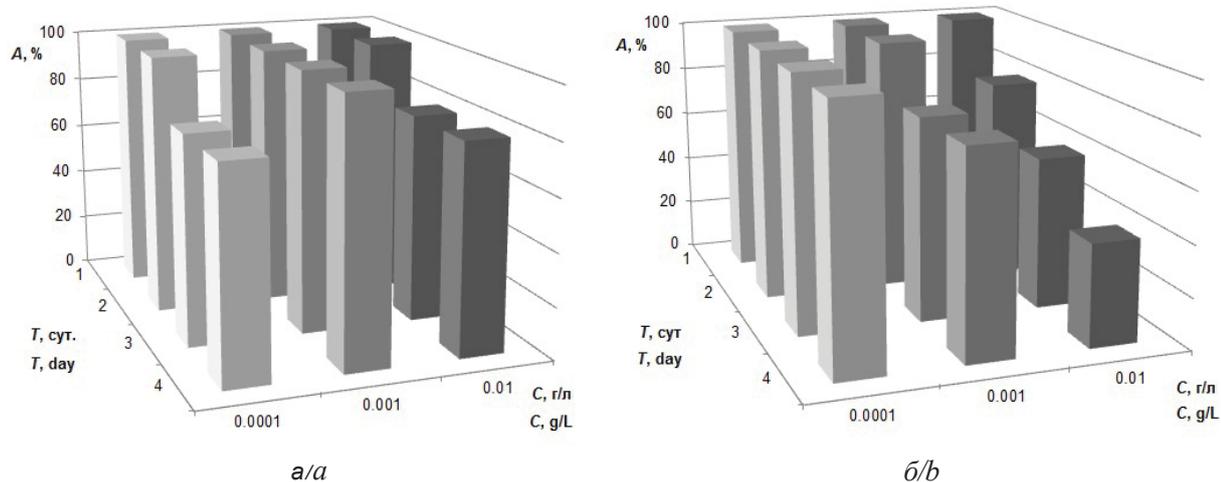


Рис. 5. Выживаемость *D. magna* (A, %) в зависимости от концентрации (C, г/л) соединений 1 (а) и 2 (б) и времени инкубирования (T, сут.) в тестируемой среде

Fig. 5. Survival of *D. magna* (A, %) depending on the concentration (C, g/L) of the compounds 1 (a) and 2 (b) and the time of incubation (T, day) in the test medium

Поскольку в первые сутки эксперимента в средах, содержащих соединения 1 и 2 в исследуемом диапазоне концентраций, наблюдали 100% выживаемость рачков, нами исследовалась трофическая активность дафний, которая является наиболее чувствительным показателем токсичности среды [7]. Ее определяют по изменению интенсивности флуоресценции микроводорослей, используемых в качестве корма дафний. На рис. 6 приведены значения трофической активности относительно контрольного показателя, полученного для воды.

Результаты эксперимента свидетельствуют о незначительном угнетении функции питания

дафний при увеличении концентраций соединений 1 и 2, значимых различий в эффектах двух соединений не наблюдается.

Таким образом, с помощью биотестирования определено, что оба диарилидензамещенных циклогексанона в концентрации 0.0001 г/л нетоксичны, в концентрации 0.001 г/л являются токсичными (по данным теста с микроводорослями), в концентрации 0.01 г/л фторсодержащее соединение проявляет высокую токсичность (по данным 2 биотестов). Следовательно, фторсодержащее соединение является более токсичным, чем содержащий нитрогруппу аналог.

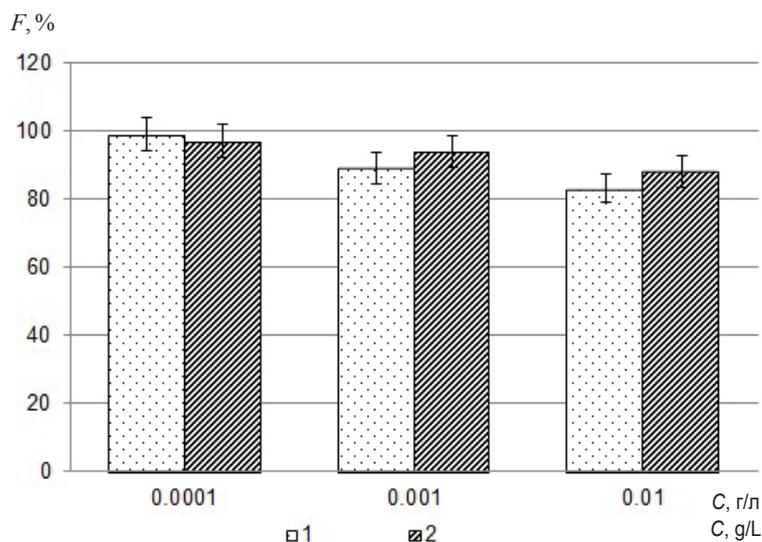


Рис. 6. Относительная трофическая активность *D. magna* (F , %) в зависимости от концентрации (C , г/л) соединений 1 и 2 в тестируемой среде
 Fig. 6. Relative trophic activity of *D. magna* (F , %) depending on the concentration (C , g/L) of the compounds 1 and 2 in the test medium

Заключение

Изучено дозозависимое действие двух диарилидензамещенных циклогексанона, отличающихся характером функциональных групп в бензольном кольце, на прорастание и рост растений: пшеницы *T. aestivum* и сурепки *B. vulgaris*. Установлено, что оба вещества в концентрации 1 г/л полностью подавляют прорастание семян, в концентрации 0.1 г/л ингибируют рост проростков обоих растений.

В концентрационном диапазоне 0.0001–0.01 г/л соединения проявляют рострегулирующее действие в отношении выбранных растительных культур. Соединение с нитрогруппой (2-бензилиден-6-(*m*-нитробензилиден)циклогексанон) в концентрации 0.001 г/л проявляет значительное стимулирующее действие на прорастание семян (15%) и рост проростков пшеницы (70–100%) и в меньшей степени на рост сурепки; фторсодержащее соединение (2-бензилиден-6-(*n*-фторбензилиден)циклогексанон) в той же концентрации проявляет ингибирующее действие на рост стеблей проростков пшеницы и в первые дни подавляет рост корней сурепки.

Экотоксикологическая оценка безопасности применения исследуемых соединений показала, что фторсодержащее соединение является более токсичным, чем соединение, содержащее нитрогруппу. По результатам 2 биотестов (*S. quadricauda*, *D. magna*) 2-бензилиден-6-(*n*-фторбензилиден)циклогексанон в концентрации 0.01 г/л проявляет острую токсичность.

2-бензилиден-6-(*m*-нитробензилиден)циклогексанон в той же концентрации является токсичным по результатам одного теста с микроводорослями. Оба соединения в концентрации менее 0.001 г/л не являются токсичными.

Можно заключить, что при содержании ниже 0.001 г/л изученные вещества экологически безопасны и могут использоваться в качестве регуляторов роста растений. Наибольший стимулирующий рост пшеницы эффект обнаружен у 2-бензилиден-6-(*m*-нитробензилиден)циклогексанона в концентрации 0.001 г/л. Выявленные различия в эффектах воздействия данного вещества на культурное и сорное растения представляют интерес при их совместном произрастании.

Список литературы

1. Губина Т. И., Ухова А. А., Исаева С. В., Тумский Р. С., Аниськов А. А., Клочкова И. Н. Определение характера биологического действия новых полигетероциклических соединений на растения и оценка экологической безопасности их применения // Изв. Саратовского университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 3. С. 267–273. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-267-273
2. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Лунёва М. А., Самсонова Е. А. Особенности роста и развития проростков пшеницы (*Triticum aestivum* L.) при действии 2,4,6-трифенил-3,5-дихлорпиридина и 2,6-дифенил-3-хлорпиридина // Изв. Саратовского университета. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2017. Т. 17, вып. 1. С. 72–78. DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-72-78



3. Миронова Н. В., Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Крылатова Я. Г., Жестовская Е. С. Фитотестирование (тио)семикарбазонов 2,4-диарилбицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 3. С. 305–311. DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-3-305-311
4. Тимофеева З. Ю., Чадина В. В., Егорова А. Ю. Ростостимулирующая активность арилиденпроизводных пиридазин-3-онов и 3н-пиррол-2-онов // Успехи современного естествознания. 2006. № 4. С. 13–15.
5. Report of the OECD Pesticide Aquatic Risk Indicators Expert Group. 2000. 58 p. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.oecd.org> (дата обращения: 15.09.19).
6. Сипулинов Р. Б., Карагайчева Ю. В., Шилова Н. А., Рогачева С. М. Оценка токсичности отходов нефтедобычи методами биотестирования // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2015. Т. 17, № 5, вып. 2. С. 695–699.
7. Маторин Д. Н., Братковская Л. Б., Яковлева О. В., Венедиктов П. С. Биотестирование токсичности вод по скорости поглощения дафниями микроводорослей, регистрируемых с помощью флуоресценции хлорофилла // Вестн. Моск. ун-та. Сер.16. Биология. 2009. № 3. С. 28–33.
8. Biochemistry of Plant Secondary Metabolism / ed. M. Wink. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010. Vol. 40. 445 p. DOI: 10.1002/9781444320503.
9. Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03223. Методика определения токсичности вод, водных вытяжек из почв, осадков сточных вод и отходов по изменению уровня флуоресценции хлорофилла и численности клеток водорослей. М.: АКВАРОС, 2007. 52 с.
10. Федеральный реестр (ФР) ФР.1.39.2007.03222. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. М.: АКВАРОС, 2007. 52 с.

Образец для цитирования:

Рогачева С. М., Жутов А. С., Шилова Н. А., Клочкова И. Н., Борисова С. В. Оценка рострегулирующей активности и экотоксичности диарилдензамещенных циклогексанонов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 137–145. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-137-145>

Assessment of Growth-Regulating Activity and Ecotoxicity of Diarylidene-Substituted Cyclohexanones

S. M. Rogacheva, A. S. Zhutov, N. A. Shilova, I. N. Klochkova, S. V. Borisova

Svetlana M. Rogacheva, <https://orcid.org/0000-0002-8017-745X>, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, smro13@yandex.ru

Alexander S. Zhutov, <https://orcid.org/0000-0003-1239-5823>, Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, 77 Politechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, alexander.zhutov@gmail.com

Natalya A. Shilova, <https://orcid.org/0000-0002-2943-8714>, Saratov State Medical University named after V. I. Razumovsky, 112 Bolshaya Kazachia St., Saratov 410012, Russia, shilova.natalya@yandex.ru

Iraida N. Klochkova, <https://orcid.org/0000-0002-1952-1688>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, v-klochkov1@yandex.ru

Svetlana V. Borisova, <https://orcid.org/0000-0001-8025-1296>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, chuvaikinasv@gmail.com

The search of new biologically active substances to be used as herbicides and plant growth regulators is carried out. The two compounds were used – 2-benzylidene-6-(m-nitrobenzylidene) cyclohexanone (1) and 2-benzylidene-6-(p-fluorobenzylidene) cyclohexanone (2). They are similar in structure, but containing different functional groups in one of the benzene rings: -NO₂, and -F. Their dose-dependent effect on the germination and

growth of *Triticum aestivum* and *Barbarea vulgaris* was investigated. High concentrations of the both substances completely suppressed seed germination (1 g/L) and inhibited the growth of seedlings of the plants (0.1 g/L). It was found that the compounds showed a growth-regulating effect on selected plant species in the concentration range of 0.0001–0.01 g/L. The compound 1 (0.001 g/L) significantly stimulated seed germination (15%) and seedlings growth of *T. aestivum* (70–100%), but the influence on the growth of *B. vulgaris* was lesser. Fluorine-containing compound 2 in the same concentration inhibited the stems growth of *T. aestivum* seedlings and suppressed the growth of *B. vulgaris* roots in the first days of experience. Ecotoxicological studies showed that a fluorine-containing compound is more toxic than a compound with a nitrogroup. According to the results of two biotests (*S. quadricauda*, *D. magna*), substance 2 at the concentration of 0.01 g/L showed acute toxicity. Both compounds in concentrations less than 0.001 g/L are non-toxic, i.e. they are environmentally safe and can be used as plant growth regulators.

Keywords: diarylidene-substituted cyclohexanone, growth-regulating activity, ecotoxicity, biotesting.

Received: 17.01.2020 / Accepted: 10.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Gubina T. I., Ukhova A. A., Isaeva S. V., Tumskiy R. S., Aniskov A. A., Klochkova I. N. The Determination of Biological Effects of New Heterocyclic Compounds on Plants and the Evaluation of Environmental Safety of Their Application. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser.*



- Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 3, pp. 267–273 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-3-267-273
- Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Lunyova M. A., Samsonova E. A. Features of Growth and Development of Wheat Seedlings (*Triticum aestivum* L.) under the Action of 2,4,6-Triphenyl-3,5-dichloropyridine and 2,6-Diphenyl-3-chloropyridine. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2017, vol. 17, iss. 1, pp. 72–78 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2017-17-1-72-78
 - Mironova N. V., Korobko V. V., Pchelintseva N., Krylatova Ya. G., Zhestovskaya E. S. The Phytotesting of (thio)semicarbazones 2,4-diaryl-bicyclo[3.3.1]non-2-en-9-ones. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 3, pp. 305–311 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2019-19-3-305-311
 - Timofeeva Z. Yu., Chadina V. V., Yegorova A. Yu. Growth-stimulating Activity of Some Arylidene Derivatives of Pyridazine-3-ones and 3h-pyrrol-2-ones. *Advances in Current Natural Sciences*, 2006, iss. 4, pp. 13–15 (in Russian).
 - Report of the OECD Pesticide Aquatic Risk Indicators Expert Group. 2000. 58 p. Available at: <http://www.oecd.org>. (accessed 15 September 2019).
 - Sipulinov R. B., Karagaycheva Yu. V., Shilova N. A., Rogacheva S. M. Estimation the Toxicity of Oil Production Waste by Biotesting Methods. *Izv. of Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2015, vol. 17, no. 5, iss. 2, pp. 695–699 (in Russian).
 - Matorin D. N., Bratkovskaya L. B., Yakovleva O. V., Venediktov P. S. Biotesting of Toxicness of Waters on Speed of Absorption of Microalgae *Daphnia* Registered by Fluorescence of Chlorophyll. *Moscow University Biological Sciences Bulletin*, 2009, iss. 3, pp. 28–33 (in Russian).
 - M. Wink, ed. *Biochemistry of Plant Secondary Metabolism*. Oxford, Wiley-Blackwell, 2010, vol. 40, 445 p. DOI: 10.1002/9781444320503.
 - Federal'nyi reestr (FR) FR.1.39.2007.03223. *Metodika opredeleniya toksichnosti vod, vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod i otkhodov po izmeneniyu urovnya fluorestsentsii khlorofilla i chislennosti kletok vodorosley* [Federal register (FR) FR.1.39.2007.03223. Method for determining the toxicity of water, water extracts from soil, sewage sludge and waste by changing the level of chlorophyll fluorescence and the number of algae cells]. Moscow, AKVAROS Publ., 2007, 53 p. (in Russian).
 - Federal'nyi reestr (FR) FR.1.39.2007.03222. *Metodika opredeleniya toksichnosti vody i vodnykh vytyazhek iz pochv, osadkov stochnykh vod, otkhodov po smertnosti i izmeneniyu plodovitosti dafniy* [Federal register (FR) FR.1.39.2007.03222. Methods for determining the toxicity of water and water extracts from soils, sewage sludge, waste by mortality and changes in the fertility of daphnia]. Moscow, AKVAROS, 2007. 52 p. (in Russian).

Cite this article as:

Rogacheva S. M., Zhutov A. S., Shilova N. A., Klochkova I. N., Borisova S. V. Assessment of Growth-Regulating Activity and Ecotoxicity of Diarylidene-Substituted Cyclohexanones. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 137–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-137-145>



УДК 544.344.016+536.44:544.344.013–16–14+544.344.3

Фазовые равновесия и высаливание масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота



Д. Г. Черкасов, А. В. Хрыкина, В. А. Уметчиков, М. П. Смотров

Черкасов Дмитрий Геннадиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, dgcherkasov@mail.ru

Хрыкина Анна Валериевна, студент 4-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, khrykina2015@yandex.ru

Уметчиков Валерий Александрович, магистрант 1-го курса Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, valera_023.98@mail.ru

Смотров Максим Павлович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, max-chaos@yandex.ru

Визуально-политермическим методом изучены фазовые равновесия в двойной системе вода – масляная кислота в интервале $-10 \div 0^\circ \text{C}$ и тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота в интервале $10.0 \div 60.0^\circ \text{C}$. Фазовая диаграмма двойной системы вода – масляная кислота при -9.5°C характеризуется эвтектическим равновесием, твердыми фазами которого являются лед и кристаллы масляной кислоты. На поле кристаллизации льда обнаружена метастабильная область расслоения, ограниченная бинадальной кривой с верхней критической температурой растворения при -3.7°C . Установлено, что хлорид натрия расслаивает смеси воды и масляной кислоты в широком концентрационном интервале. Определены составы растворов, соответствующие критическим точкам растворимости при различных температурах. Построены изотермические фазовые диаграммы тройной системы при $10.0, 25.0, 40.0, 60.0^\circ \text{C}$ и рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между жидкими фазами монотектического состояния. Показано, что эффект высаливания масляной кислоты из водных растворов хлоридом натрия уменьшается с повышением температуры. Содержание масляной кислоты в органической фазе монотектики при 20.0°C составляет 92 мас.% при значении коэффициента распределения 61.3. Установлено, что хлорид натрия является эффективным высаливателем масляной кислоты из ее водных растворов в интервале $10.0 \div 30.0^\circ \text{C}$ и может быть рекомендован для практического использования.

Ключевые слова: масляная кислота, хлорид натрия, разделение, растворимость, высаливание, фазовые равновесия, фазовая диаграмма, диаграмма вода – масляная кислота, равновесие жидкость – жидкость, равновесие жидкость – жидкость – твердое, тройная система.

Поступила в редакцию: 28.01.2020 / Принята: 10.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>

Масляная кислота и ее водные растворы находят широкое применение в синтезе душистых веществ для парфюмерии и ароматических добавок в пищевой промышленности, пластификаторов для лаков и эмульгаторов, в экстракционных, в том числе и нетрадиционных, системах для выделения ионов различных металлов, в частности, щелочно-земельных (кальция, стронция, бария) при очистке от них редкоземельных элементов, для обеззоливания (удаление солей кальция, например при декальцинировании кож) [1]. Соли масляной кислоты предложено использовать в качестве эффективных кормовых добавок в животноводстве и птицеводстве. Масляная кислота считается одним из возобновляемых экологически чистых видов топлива завтрашнего дня благодаря высокому содержанию энергии, которое может решить экологические проблемы, включая выбросы парниковых газов, глобальное потепление и изменение климата [2, 3]. Поэтому потребности в промышленном производстве масляной кислоты возрастают с каждым годом.

В последние годы большое внимание уделяется биохимическому методу получения масляной кислоты в результате маслянокислого брожения из-за его большей экологичности и практически неограниченной сырьевой базы. В данном методе производства можно использовать различные виды лигноцеллюлозной биомассы [2, 3]. Получаемую этим методом масляную кислоту часто называют «биомасляной». Потребители предпочитают более высокую по стоимости биомасляную кислоту, особенно использующуюся в производстве пищевых добавок или фармацевтических продуктов [2]. Несмотря на очевидные преимущества, этот метод получения остается малорентабельным и неконкурентоспособным. Основная причина состоит в низких концентрациях масляной кислоты (обычно до 8 мас.%) в ферментационных растворах, поскольку ее



концентрирование и выделение традиционными методами, например дистилляцией, не является эффективным ввиду высокой температуры кипения кислоты (163°C). Поэтому внимание исследователей обращено к методам, позволяющим решить указанную задачу. Для выделения масляной кислоты из ферментационных растворов предложено использовать различные методы, включая жидкостную экстракцию, экстрактивную ферментацию, электродиализ, первапорацию и высаливание [4, 5]. Высаливание при добавлении различных солей в такие растворы относится к наиболее простым в техническом исполнении и наименее затратным методам, позволяющим концентрировать биомасляную кислоту в образующуюся отдельную жидкую фазу при температурах, близких к нормальным. Задача состоит в подборе соли, которая была бы эффективным высаливателем биомасляной кислоты из ферментационных растворов.

В немногочисленных работах [4, 5] сделаны попытки подобрать соли-высаливатели биомасляной кислоты. В работе [4] исследуется возможность выделения масляной кислоты из модельных растворов, содержащих масляную и уксусную кислоты, под действием различных солей (NaH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaCl_2). Авторы пришли к мнению, что наиболее эффективен в качестве высаливателя NaH_2PO_4 в сочетании с экстракцией этанолом остаточных количеств масляной кислоты. В работе [5] изучали влияние ряда хлоридов (NaCl , KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2) на разбавленные смеси воды и масляной кислоты. Установлено, что значение коэффициента распределения масляной кислоты в исследованных системах уменьшается в ряду $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} > \text{NaCl} > \text{KCl}$. Коэффициент распределения масляной кислоты в тройной системе хлорид кальция – вода – масляная кислота будет немного уменьшаться с повышением температуры в интервале $15\text{--}45^{\circ}\text{C}$. При 15°C он равен 21.41, а при 45°C – 16.89. Совместное действие высаливателя K_2HPO_4 и экстрагента (этанол, изопропанол, *n*-пропанол или трет-бутанол) на водные растворы семи монокарбоновых кислот исследовано в [6]. Установлено, что с повышением температуры и pH раствора степень извлечения масляной кислоты снижается.

К сожалению, в работах [4–6] не приводятся фазовые диаграммы изученных тройных систем соль – вода – масляная кислота при каких-либо температурах. На наш взгляд, подбор оптимальных солей и условий проведения процесса концентрирования масляной кислоты из ферментаци-

онных растворов наиболее эффективно проводить путем анализа фазовых диаграмм тройных систем, включающих соль, воду и масляную кислоту. В литературе найдены три работы [7–9], в которых приводятся фазовые диаграммы систем соль – вода – масляная кислота. Авторы [7] исследуют влияние хлорида натрия на двойную жидкостную систему вода – масляная кислота. Методом изотермического титрования на диаграмме системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 25°C определено положение монотектического треугольника и бинадальной кривой. На поле расслоения были построены четыре ноды, расходящиеся веером в сторону двойной системы вода – соль. Однако авторы не рассчитали коэффициент распределения масляной кислоты между жидкими фазами, чтобы оценить эффект ее высаливания из водного раствора.

В работе [8] приведены изотермы фазовых состояний тройной системы хлорид калия – вода – масляная кислота при 5.0 , 25.0 , 50.0 и 80.0°C и рассчитаны коэффициенты распределения масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектического состояния при указанных температурах. С повышением температуры коэффициент распределения увеличивается и при 80.0°C он имеет максимальное значение, равное 36.3. В [9] на основе анализа фазовой диаграммы показана низкая эффективность нитрата цезия для высаливания масляной кислоты.

Таким образом, в литературе предложены некоторые соли, пригодные для высаливания масляной кислоты. Очевидно, что наиболее выгодным для высаливания будет использование самых дешёвых промышленных солей, к которым, несомненно, относится хлорид натрия. К сожалению, изучение влияния данной соли на фазовое поведение системы вода – масляная кислота было проведено только при 25.0°C [7], коэффициент распределения масляной кислоты не определён. Цель нашего исследования – оценить эффективность использования хлорида натрия для получения масляной кислоты путем изучения фазовых равновесия и критических явлений в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота, построения и анализа фазовых диаграмм указанной системы при различных температурах.

Материалы и методы

Воду и масляную кислоту подготовили к работе и идентифицировали как описано в [8]. Хлорид натрия квалификации «ч.д.а» (ГОСТ 4233-77, Михайловский завод химреактивов)



тонко растирали и сушили над оксидом фосфора (V) при 100°C до постоянной массы. Отсутствие влаги в соли контролировали термогравиметрическим анализом.

Фазовые равновесия в смесях компонентов двойной системы вода – масляная кислота и тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота изучали визуально-политермическим методом в стеклянных ампулах при давлении паров. Состав раствора, соответствующий критической точке растворимости в тройной системе, определяли экспериментально методом отношения объемов жидких фаз [10]. Необходимую температуру поддерживали при помощи термостата Lauda A-100 с погрешностью 0.1°C . Температуру измеряли калиброванными децимальными ртутными термометрами с погрешностью 0.1°C . Равновесие жидкость–жидкость в смесях компонентов устанавливалось в течение 1 ч, равновесие жидких и твердой фаз достигалось через 3 ч при непрерывном перемешивании смеси. Признаком установления равновесия являлась воспроизводимость результатов измерений температур фазовых переходов при подходе к ним со стороны как более низких, так и более высоких температур.

Равновесную твердую фазу в смесях компонентов тройной системы идентифицировали методами термического (дериватограф Paulik-Paulik-Erdey OD-102) и рентгенофазового (дифрактометр ДРОН-2) анализов. При всех температурах твердая фаза насыщенных растворов и монотектического состояния отвечала по составу NaCl. Методика обработки результатов политермического исследования и построения изотермических фазовых диаграмм тройной системы изложена в [11]. Относительная погрешность определения составов смесей, отвечающих точкам фазовых переходов при выбранных температурах, была $\pm 0.5\text{--}1.0\%$.

Результаты и их обсуждение

В изучаемую тройную систему $\text{NaCl}\text{--}\text{H}_2\text{O}\text{--}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ входят три двойные системы.

Двойная система вода – масляная кислота является гомогенной во всем температурном интервале своего жидкого состояния и относится к системам эвтектического типа [12]. Координаты эвтектической точки: 32.5 мол.% воды, -12.5°C . Фазовая диаграмма системы вода – масляная кислота характеризуется очень пологой и протяженной по составу (примерно 70 мол.% воды) кривой кристаллизации льда. По другим дан-

ным [13], эта система имеет метастабильную область расслаивания с верхней критической температурой растворения (ВКТР) при -3°C , отвечающей смеси с содержанием 39 мас.% масляной кислоты. Над областью расслаивания кривая кристаллизации льда имеет большой почти горизонтальный участок при -2°C . Выше этой температуры в стабильной области (гомогенные растворы) система, по мнению авторов [13], находится в скрытнорасслаивающемся состоянии, т.е. является микрогетерогенной.

Поскольку данные по растворимости компонентов двойной системы вода – масляная кислота плохо согласуются [12, 13], нами исследованы фазовые равновесия в ряде смесей компонентов в интервале $-10\div 0^{\circ}\text{C}$ (табл. 1, рис. 1). В смесях компонентов при -9.5°C происходит невариантная эвтектическая фазовая реакция:



где ℓ – жидкая фаза, S_1 – твердая фаза, представляющая лед, S_2 – твердая фаза, представляющая кристаллы масляной кислоты. Содержание масляной кислоты в смеси эвтектического состава составляет 94.2 мас.%, что отличается от приведенного в [12]. Выше невариантной температуры осуществляются состояния: насыщенные растворы $\ell + \text{S}_1$ и $\ell + \text{S}_2$, гомогенно-жидкое

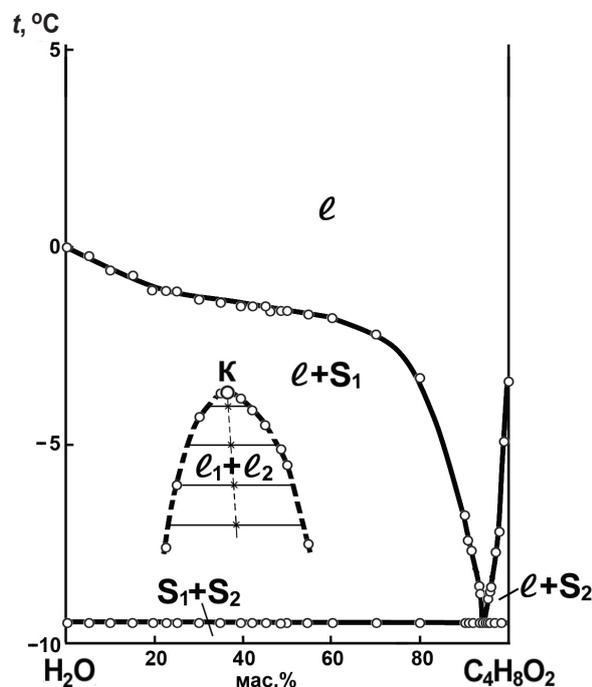


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы вода – масляная кислота в интервале $-10\div 0^{\circ}\text{C}$

Fig. 1. Phase diagram of the water – butylacetic acid binary system in the range $-10\div 0^{\circ}\text{C}$



состояние ℓ . На диаграмме на поле кристаллизации $\ell+S_1$ обнаружена метастабильная область расслоения, ограниченная бинадальной кривой (обозначена пунктирной линией) с ВКТР. На поле расслоения построили ноды, через середины

которых провели диаметр Алексева. По точке пересечения диаметра с бинадальной кривой графически определили температуру и состав смеси, отвечающей верхней критической температуре растворения: -3.7°C и $37.3\text{ мас.}\% \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

Таблица 1 / Table 1

Температуры фазовых переходов в зависимости от содержания масляной кислоты в смесях компонентов двойной системы вода–масляная кислота
Temperature of phase transitions depending on the concentration of butyric acid in mixtures of components of the water – butyric acid binary system

C ₄ H ₈ O ₂ , мас. % / wt. %	Температура фазового перехода, °C / Phase transition temperature, °C				
	$\ell_2+S_1 \rightleftharpoons \ell$	$\ell_1+S_2 \rightleftharpoons \ell$	$\ell_1+\ell_2 \rightleftharpoons \ell$	$S_1+S_2 \rightleftharpoons \ell+S_1$	$S_1+S_2 \rightleftharpoons \ell+S_2$
0.00	0.0				
5.09	-0.2			-9.5	
9.94	-0.6			-9.5	
14.96	-0.7			-9.5	
19.63	-1.1			-9.5	
22.52	-1.1		-7.6	-9.5	
25.03	-1.1		-6.0	-9.5	
30.04	-1.4		-4.3	-9.5	
34.85	-1.4		-3.8	-9.5	
37.3*	-1.4		-3.7*	-9.5	
39.50	-1.5		-3.8	-9.5	
42.14	-1.5		-4.1	-9.5	
44.93	-1.5		-4.5	-9.5	
48.57	-1.6		-5.1	-9.5	
49.83	-1.6		-5.5	-9.5	
54.61	-1.7		-7.5	-9.5	
59.99	-1.8			-9.5	
70.02	-2.2			-9.5	
79.89	-3.3			-9.5	
89.98	-6.8			-9.5	
90.97	-7.4			-9.5	
92.01	-7.5			-9.5	
93.49	-8.6			-9.5	
93.99	-8.6			-9.5	
95.04		-8.6			-9.5
95.51		-8.8			-9.5
96.00		-8.7			-9.5
97.00		-7.7			-9.5
98.00		-7.2			-9.5
99.00		-4.9			-9.5
100.00		-3.4			-9.5

Примечание. * – ВКТР и содержание масляной кислоты в критической метастабильной области расслоения двойной системы вода – масляная кислота (определены графически).

Note. * – UCSP and the butyric acid concentration in the critical solution of the metastable delamination region of the water – butyric acid binary system (graphically determined).



Диаграмма растворимости двойной системы хлорид натрия – вода изучена рядом авторов в широком интервале температур [14, 15]. Она характеризуется наличием двух трехфазных невариантных равновесий. При температуре 0.15°C в системе осуществляется трехфазное равновесие перитектического типа, твердыми фазами которого являются индивидуальная соль (NaCl) и кристаллогидрат ($\text{NaCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При температуре -21.2°C в системе осуществляется второе трехфазное невариантное равновесие эвтектического типа, твердыми фазами которого являются лед и кристаллогидрат хлорида натрия [14]. Хлорид натрия хорошо растворим в воде и имеет небольшой положительный температурный коэффициент растворимости [14, 15].

Данных по растворимости хлорида натрия в масляной кислоте не обнаружено. Проведенное нами исследование показало, что эта соль практически нерастворима в масляной кислоте, поскольку показатель преломления её насыщенного раствора не отличался от значения показателя преломления чистого растворителя при температурах в интервале $20.0\div 60.0^{\circ}\text{C}$.

Составы смесей трех компонентов изменялись по семи сечениям концентрационного

треугольника изучаемой системы. Смеси компонентов сечений I–V характеризовались переменным содержанием хлорида натрия и постоянным соотношением масс масляной кислоты и воды: 10:90 (I), 25:75 (II), 40:60 (III), 55:45 (IV), 62:38 (V). Смеси компонентов сечения VI и VII характеризовались переменным содержанием масляной кислоты и постоянным соотношением масс соли и воды – 12:88 (VI) и 28:72 (VII). В смесях компонентов осуществлялись следующие фазовые состояния: гомогенно-жидкое, двухжидкофазное, монотектическое, а также равновесие жидкой фазы и кристаллов соли. Для всех сечений были построены политермы фазовых состояний системы. Политермы сечений I–V аналогичны. В качестве примера на рис. 2 представлена политерма сечений I. Две плавных кривые разделяют поля монотектики l_1+l_2+S , расслаивания l_1+l_2 и гомогенных растворов l . На политерме сечения VII две плавные кривые отделяют поля насыщенных растворов l_2+S , l_1+S и монотектики l_1+l_2+S (см. рис. 2). Следует обратить внимание, что с повышением температуры указанные кривые немного сближаются, т.е. поле монотектики сужается и растворимость двух жидких фаз возрастает.

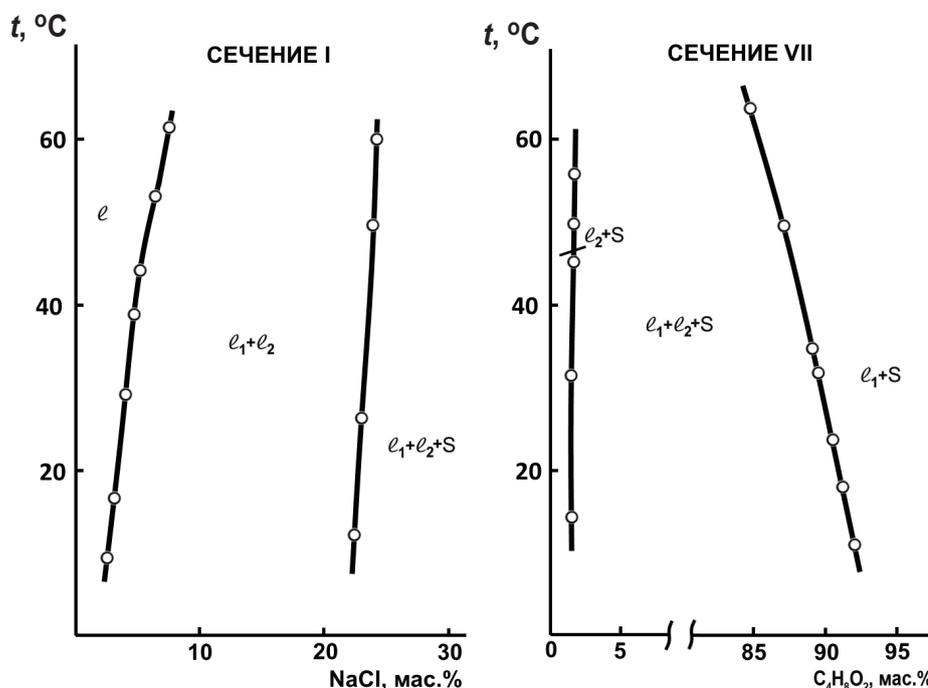


Рис. 2. Политермы фазовых состояний тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота по сечениям I и VII треугольника состава

Fig. 2. Polytherms of the phase states of the sodium chloride – water – butyric acid system on sections I and VII of the composition triangle



Найдена зависимость состава раствора, соответствующего критической точке растворимости области расслоения, от температуры. С этой целью исследовали смеси компонентов четырех дополнительных сечений, характеризующиеся переменным содержанием соли и постоянным соотношением масс кислоты и воды: 33.79:66.21, 33.98:66.02, 35.01:64.99, 36.89:63.11. На рис. 3 представлены зависимости содержания хлорида натрия и масляной кислоты в критических растворах от температуры. С повышением

температуры в критическом растворе содержание соли незначительно увеличивается, а кислоты – уменьшается.

Политермы фазовых состояний, критические кривые (см. рис. 1) и данные по растворимости хлорида натрия в воде [14] использовали для графического определения составов смесей, соответствующих точкам фазовых переходов при одиннадцати температурах. Результаты определения растворимости компонентов системы приведены в табл. 2.

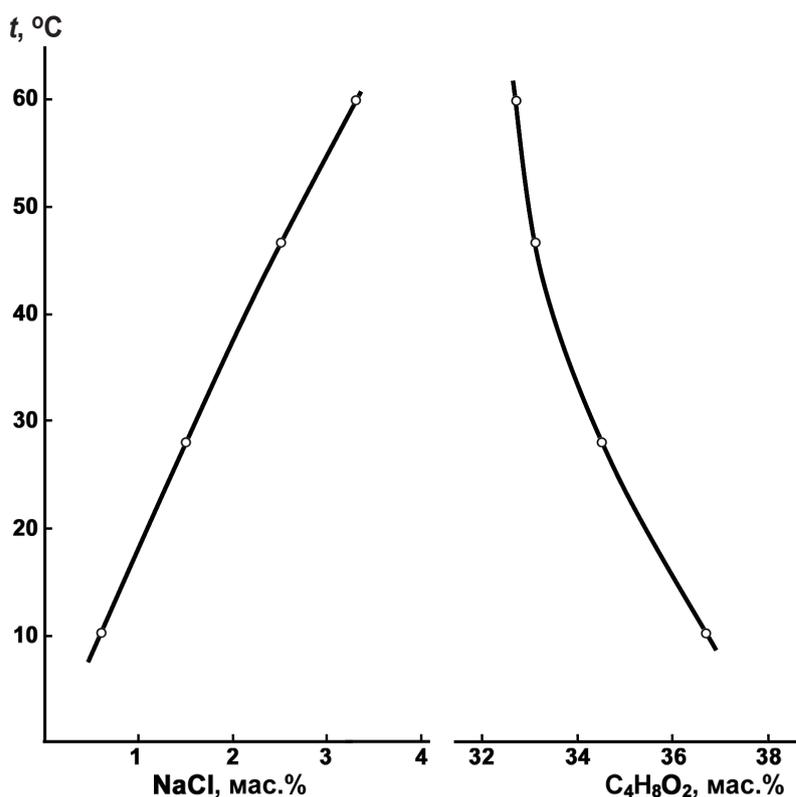


Рис. 3. Зависимости содержания NaCl и $C_4H_8O_2$ (мас.%) в критических растворах от температуры T (°C) в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота

Fig. 3. Dependences of the concentration of NaCl and $C_4H_8O_2$ (wt.%) in critical solutions on temperature T (°C) in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

На рис. 4 изображены изотермы фазовых состояний тройной системы при 5.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C. При всех температурах на треугольнике состава существует монотектический треугольник l_1+l_2+S с примыкающими к нему полями насыщенных растворов l_1+S и l_2+S и полем расслоения l_1+l_2 с критической точкой К, а также поле гомогенно-жидкого состояния l , примыкающее к стороне треугольника $H_2O-C_4H_8O_2$. Изменение температуры не приводит к качественным изменениям на изотермах фазовых состояний системы: размеры всех полей меняют-

ся незначительно. С понижением температуры поле расслоения с критической точкой К приближается к стороне треугольника состава, отвечающей двойной системе вода – масляная кислота. Очевидно, что эта двойная система ведет себя как система с низко расположенной в температурном отношении верхней критической точкой растворимости. Этот результат согласуется с нашим выводом о наличии в указанной двойной системе метастабильной области расслаивания с верхней критической температурой растворения (см. рис. 1). Для лучшей визуализации фазовая



Таблица 2 / Table 2

Растворимость компонентов тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота
Solubility of the components in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

$t, ^\circ\text{C}$	Состав насыщенного раствора, мас.% / Composition of saturated solution, wt. %					
	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂
10.0	26.3	73.7	0.0	0.6*	62.9*	36.5*
	11.7	85.6	2.7	0.5	59.7	39.8
	2.6	87.7	9.7	0.5	44.8	54.7
	0.9	74.3	24.8	0.5	37.8	61.7
15.0	26.3	73.7	0.0	0.8*	63.3*	35.9*
	11.7	85.5	2.8	0.7	59.6	39.7
	2.9	87.4	9.7	0.6	44.7	54.7
	1.2	74.1	24.7	0.6	37.8	61.6
20.0	26.4	73.6	0.0	1.0*	63.9*	35.1*
	11.7	85.4	2.9	0.9	59.5	39.6
	3.3	87.0	9.7	0.7	44.7	54.6
	1.5	73.8	24.7	0.7	37.7	61.6
25.0	26.4	73.6	0.0	1.4*	63.9*	34.7*
	11.6	85.3	3.1	1.2	59.3	39.5
	3.7	86.7	9.6	0.8	44.6	54.6
	1.8	73.6	24.6	0.8	37.7	61.5
30.0	26.5	73.5	0.0	1.6*	64.2*	34.2*
	11.6	85.2	3.2	1.4	59.2	39.4
	4.0	86.4	9.6	0.9	44.6	54.5
	2.1	73.4	24.5	0.9	37.7	61.4
35.0	26.6	73.4	0.0	1.9*	64.2*	33.9*
	11.6	85.0	3.4	1.6	59.0	39.4
	4.4	86.0	9.6	1.0	44.5	54.5
	2.4	73.2	24.4	1.0	37.6	61.4
40.0	26.7	73.3	0.0	2.0*	64.4*	33.6*
	11.6	84.9	3.5	1.8	58.9	39.3
	4.8	85.7	9.5	1.2	44.5	54.3
	2.7	73.0	24.3	1.1	37.6	61.3
45.0	26.7	73.3	0.0	2.4*	64.4*	33.2*
	11.6	84.7	3.7	2.0	58.8	39.2
	5.3	85.2	9.5	1.3	44.4	54.3
	3.0	72.7	24.3	1.2	37.5	61.3
50.0	26.8	73.2	0.0	2.8*	64.4*	32.8*
	11.5	84.6	3.9	2.2	58.7	39.1
	5.8	84.8	9.4	1.5	44.3	54.2
	3.3	72.5	24.2	1.3	37.5	61.2
55.0	26.9	73.1	0.0	3.0*	64.3*	32.7*
	11.5	84.4	4.1	2.4	58.6	39.0
	6.5	84.1	9.4	1.6	44.3	54.1
	3.7	72.2	24.1	1.4	37.5	61.1
60.0	27.0	73.0	0.0	3.1*	64.2*	32.7*
	11.5	84.1	4.4	2.7	58.4	38.9
	7.4	83.3	9.3	1.8	44.2	54.0
	4.1	71.9	24.0	1.5	37.4	61.1

Примечание. * – критическая точка растворимости.

Note. * – Critical solubility point.

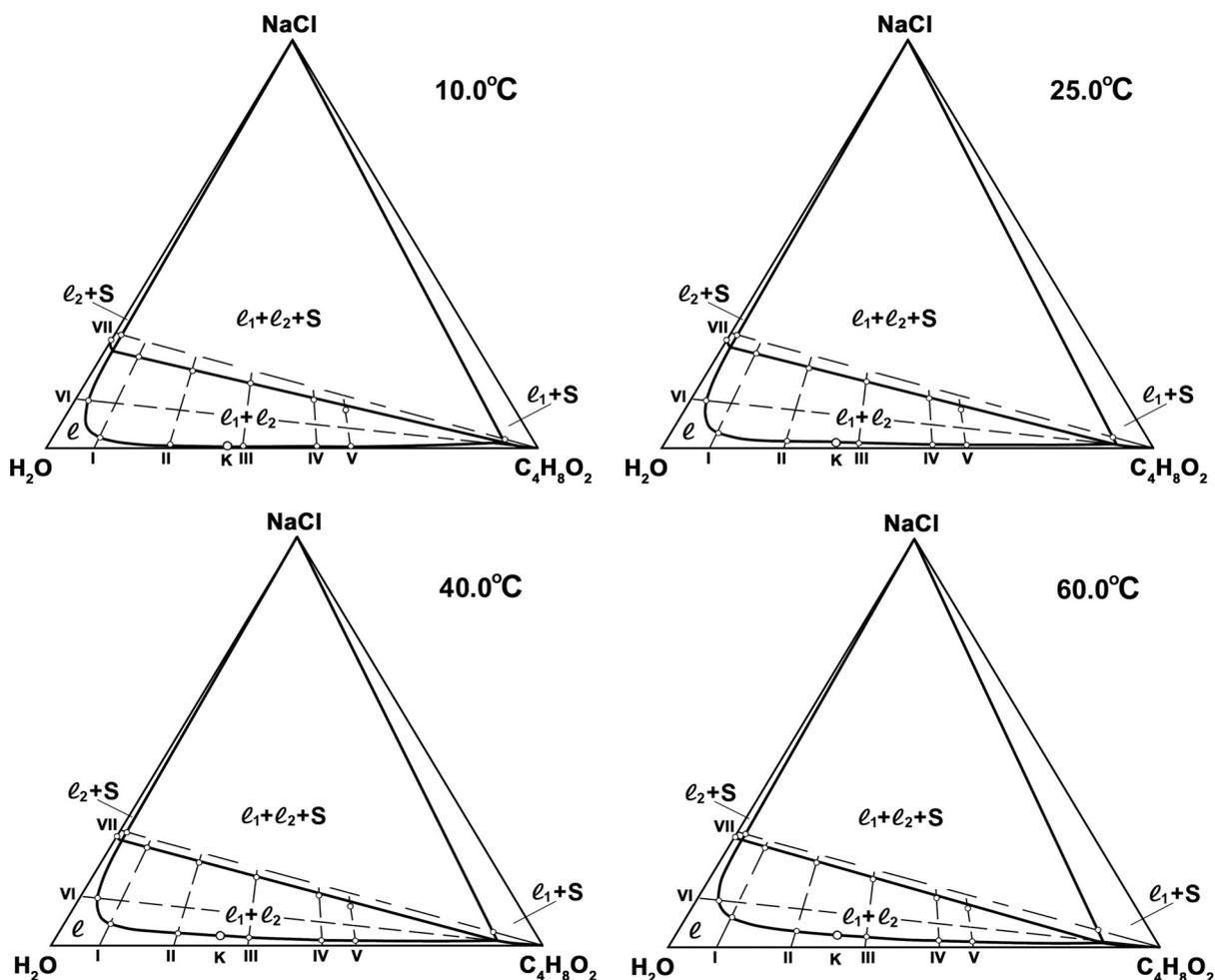


Рис. 4. Изотермы фазовых состояний (мас.%) тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота при 10.0, 25.0, 40.0 и 60.0°C
 Fig. 4. Isotherms of the phase states (wt %) of the sodium chloride – water – butyric acid ternary system at 10.0, 25.0, 40.0 and 60.0°C

диаграмма изучаемой тройной системы также представлена в температурно-концентрационной призме (рис. 5).

Для количественной оценки эффекта высаливания масляной кислоты из ее водных растворов хлоридом натрия была найдена зависимость коэффициента распределения K_p масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры. Коэффициенты распределения K_p масляной кислоты, рассчитанные как отношение концентраций кислоты в органической и водной фазах монотектического равновесия при различных температурах, приведены в табл. 3.

С повышением температуры коэффициент распределения масляной кислоты уменьшается (рис. 6). Этот факт можно объяснить конкурирующим влиянием двух эффектов. С одной стороны, повышение температуры способствует

увеличению взаимной растворимости двух жидких фаз, поскольку двойная система вода – масляная кислота находится в состоянии скрытого расслаивания и характеризуется тенденцией к образованию ВКТР. С другой стороны, повышение температуры обычно способствует усилению эффекта высаливания различными солями водно-органических систем, поскольку возрастает их растворимость в воде. В случае хлорида натрия его растворимость в воде практически не увеличивается с возрастанием температуры и поэтому его высаливающий эффект повышается незначительно. Он нивелируется первым эффектом, связанным с увеличением растворимости компонентов системы с повышением температуры. При 20.0°C коэффициент распределения равен 61.3 при содержании масляной кислоты в органической фазе около 92 мас.% (см. табл. 3). Указанные величины мало изменяются в интер-



Таблица 3 / Table 3

Составы жидких фаз монотектического состояния, находящихся в равновесии с твердым NaCl (мас. %) и коэффициенты распределения K_p масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота

Compositions of the liquid phases of the monotectic state, equilibrating with solid NaCl (wt. %), and the distribution coefficients K_p of butyric acid in the sodium chloride – water – butyric acid ternary system

$t, ^\circ\text{C}$	Водная Фаза / Water Phase			Водная Фаза / Water Phase			K_p
	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	NaCl	H ₂ O	C ₄ H ₈ O ₂	
10.0	23.8	74.7	1.5	1.3	6.2	92.7	61.8
15.0	24.2	74.3	1.5	1.2	6.6	92.2	61.5
20.0	24.5	74.0	1.5	1.1	6.9	92.0	61.3
25.0	24.7	73.8	1.5	1.0	7.2	91.8	61.2
30.0	24.9	73.6	1.5	1.0	7.4	91.6	61.1
35.0	25.1	73.4	1.5	0.9	7.6	91.5	61.0
40.0	25.3	73.1	1.6	0.9	8.0	91.1	56.9
45.0	25.6	72.8	1.6	0.8	8.6	90.6	56.6
50.0	26.0	72.3	1.7	0.8	9.2	90.0	52.9
55.0	26.2	72.0	1.8	0.8	10.0	89.2	49.6
60.0	26.3	71.9	1.8	0.8	10.7	88.5	49.2

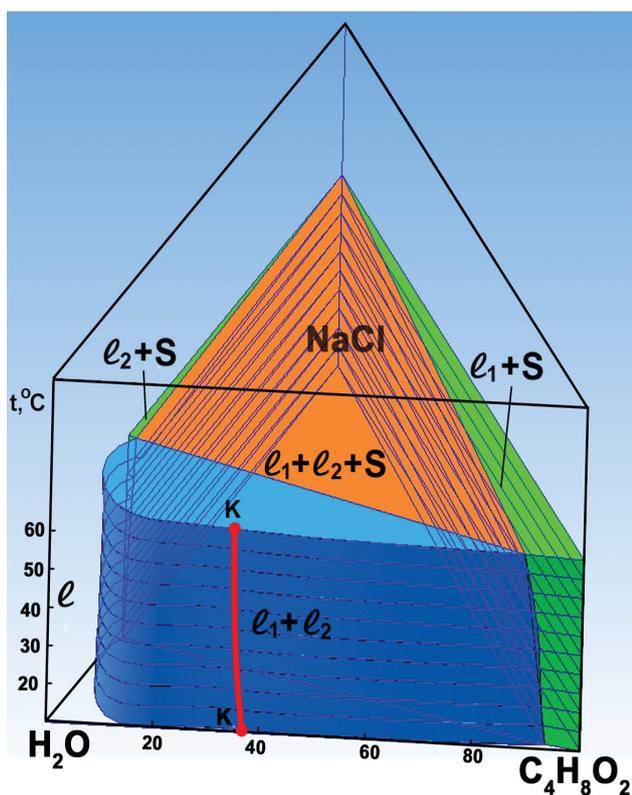


Рис. 5. Фазовая диаграмма тройной системы хлорид натрия – вода – масляная кислота в температурно-концентрационной призме в интервале 10–60°C

Fig. 5. Phase diagram of the sodium chloride – water – butyric acid ternary system in a temperature-concentration prism in the range of 10–60°C

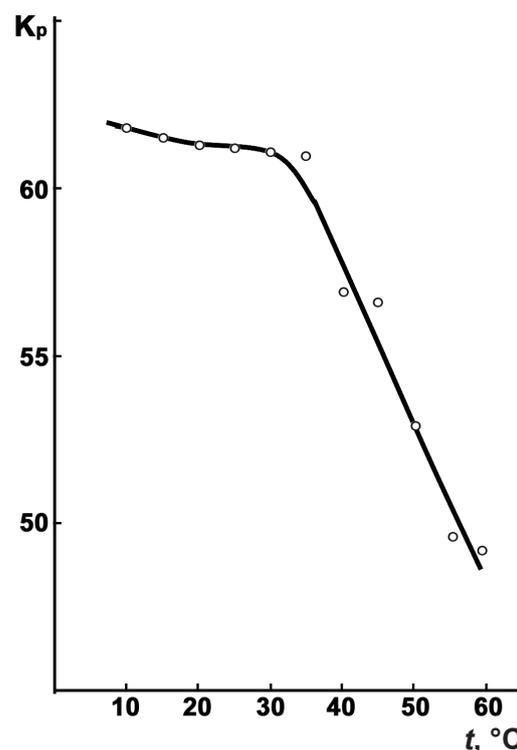


Рис. 6. Зависимость коэффициента распределения K_p масляной кислоты между равновесными жидкими фазами монотектики от температуры в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота Fig. 6. Temperature dependence of the distribution coefficient K_d of butyric acid between equilibrium liquid monotectic phases in the ternary system sodium chloride – water – butyric acid



вале 10.0–35.0° С. В ранее исследованных системах с хлоридом кальция [5] и хлоридом калия [8] коэффициент распределения в этом интервале температур имеет почти втрое меньшее значение. Таким образом, хлорид натрия является более эффективным высаливателем масляной кислоты из ее водных растворов по сравнению с хлоридами калия и кальция, обладает меньшей стоимостью и может быть рекомендован для практического использования.

Список литературы

1. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1988–1998.
2. *Ajay Kumar Jha, Jianzheng Li, Yixing Yuan, Nawraj Baral, Binling Ai.* A Review on Bio-butyric Acid Production and its Optimization // *Int. J. Agric. Biol.* 2014. Vol. 16, № 5. P. 1019–1024. DOI: 13-1259/2014/16-5-1019-1024
3. *Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., Sang B.-I.* The Future of Butyric Acid in Industry // *The Scientific World J.* 2012. Vol. 2012. P. 1–10. DOI: 10.1100/2012/471417
4. *Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen, J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z.* Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid // *Separation and Purification Technol.* 2017. Vol. 180. P. 44–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
5. *Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C.* Efficient Separation of Butyric Acid by an Aqueous Two-phase System with Calcium Chloride // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. Vol. 18, № 4. P. 533–537. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
6. *Ling Yan, Ya-Qin Sun, Xu-Dong Wang, Hong-Xin Fu, Ying Mu, Zhi-Long Xiu.* Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate // *Separation and Purification Technol.* 2018. Vol. 199. P. 351–358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
7. *Крупаткин И. Л., Роженцова Е. П.* О высаливании скрытнорасплаивающихся систем // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 1971. Т. 14, № 8. С. 1196–1199.
8. *Черкасов Д. Г., Ильин К. К.* Высаливание масляной кислоты из водных растворов хлоридом калия // *Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82, № 5. С. 864–867. DOI: 10.1134/S1070427209050346
9. *Черкасов Д. Г., Чепурина З. В., Ильин К. К.* Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе нитрат цезия – вода – масляная кислота в интервале температур 5–100° С // *Журн. физ. химии.* 2015. Т. 89, № 8. С. 1258–1263. DOI: 10.1134/S0036024415080063
10. *Трейбал Р.* Жидкостная экстракция / пер. с англ. ; под ред. С. З. Кагана. М. : Химия, 1966. 724 с.
11. *Черкасов Д. Г., Курский В. Ф., Ильин К. К.* Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат цезия – вода – ацетонитрил // *Журн. неорг. химии.* 2008. Т. 53, № 1. С. 146–152. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
12. *Кузнецова И. К., Бергман А. Г.* Термический анализ тройной системы мочевины – вода – масляная кислота // *Журн. общ. химии.* 1956. Т. 26, № 5. С. 1335–1340.
13. *Крупаткин И. Л., Роженцова Е. П.* О поведении двойных скрытнорасплаивающихся систем в тройных системах // *Журн. физ. химии.* 1970. Т. 44, № 4. С. 1036–1039.
14. *Справочник по растворимости : Бинарные системы / под ред. В. В. Кафарова. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961, 1962. Т. 1, кн. 1, 2. 1960 с.*
15. *Киргинцев А. Н., Трушников Л. Н., Лаврентьева В. Г.* Растворимость неорганических веществ в воде : справочник. Л. : Химия, 1972. 248 с.

Образец для цитирования:

Черкасов Д. Г., Хрыкина А. В., Уметчиков В. А., Смотров М. П. Фазовые равновесия и высаливание масляной кислоты в тройной системе хлорид натрия – вода – масляная кислота // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2020. Т. 20, вып. 2. С. 146–156. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>

Phase Equilibria and Salting Out of Butyric Acid in the Sodium Chloride – Water – Butyric Acid Ternary System

D. G. Cherkasov, A. V. Hrykina,
V. A. Umetchikov, M. P. Smotrov

Dmitry G. Cherkasov, <https://orcid.org/0000-0002-6862-1917>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, dgcherkasov@mail.ru

Anna V. Hrykina, <https://orcid.org/0000-0003-1198-0107>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, khryckina2015@yandex.ru

Valeriy A. Umetchikov, <https://orcid.org/0000-0001-6558-7381>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, valera_023.98@mail.ru

Maksim P. Smotrov, <https://orcid.org/0000-0003-0692-9139>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, max-chaos@yandex.ru

Phase equilibria in the water–butyric acid binary system in the range of $-10 \div 0^\circ \text{C}$ and in the sodium chloride–water–butyric acid ternary system in the range of $10.0 \div 60.0^\circ \text{C}$ were studied using the visual polythermal method. The phase diagram of the water–butyric acid binary system at -9.5°C is characterized by eutectic equilibrium, the solid phases of which being ice and butyric acid crystals. The metastable delamination range was found on the ice crystallization field, bounded by a binodal curve with an upper critical solution temperature of -3.7°C . Sodium chloride was found to delaminate mixtures of water and butyric acid in a wide concentration range. The compositions of the solutions corresponding to the critical solubility points at several temperatures were determined. The isothermal phase diagrams of the ternary system at 10.0, 25.0,



40.0, and 60.0° C were plotted, and the distribution coefficients of butyric acid between the liquid phases of monotectic state were calculated. The salting-out effect of butyric acid from its aqueous solutions by sodium chloride was shown to decrease with increasing temperature. The concentration of butyric acid in the organic phase of monotectics at 20.0° C is 92 wt.% with a distribution coefficient of 61.3. Sodium chloride was established to be an effective salting-out agent of butyric acid from its aqueous solutions in the range of 10.0–30.0° C and can be recommended for practical use.

Keywords: butyric acid, sodium chloride, separation, solubility, salting out effect, phase equilibria, phase diagram, system water – butyric acid, equilibrium liquid – liquid, equilibrium liquid – liquid – solid, ternary system.

Received: 28.01.2020 / Accepted: 10.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya: v 5 t.* [Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sov. Entsiklopediya Publ., 1988–1998, vols. 1–5 (in Russian).
2. Ajay Kumar Jha, Jianzheng Li, Yixing Yuan, Nawraj Baral, Binling Ai. A Review on Bio-butyric Acid Production and its Optimization. *Int. J. Agric. Biol.*, 2014, vol. 16, no. 5, pp. 1019–1024. DOI: 13-1259/2014/16-5-1019-1024
3. Dwidar M., Park J.-Y., Mitchell R. J., and Sang, B.-I. The Future of Butyric Acid in Industry. *The Scientific World J.*, 2012, vol. 2012, pp. 1–10. DOI: 10.1100/2012/471417
4. Fu H., Wang X., Sun Y., Yan L., Shen, J., Wang J., Yang S.-T., Xiu Z. Effects of salting-out and salting-out extraction on the separation of butyric acid. *Separation and Purification Technol.*, 2017, vol. 180, pp. 44–50. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.042>
5. Dan W., Hao C., Ling J., Jin C., Zhinan X., Peilin C. Efficient Separation of Butyric Acid by an Aqueous Two-phase System with Calcium Chloride. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2010, vol. 18, no. 4, pp. 533–537. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60255-8](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60255-8)
6. Ling Yan, Ya-Qin Sun, Xu-Dong Wang, Hong-Xin Fu, Ying Mu, Zhi-Long Xiu. Partition behavior of monocarboxylic acids in salting-out extraction systems of monohydric alcohols and dipotassium phosphate. *Separation and Purification Technol.*, 2018, vol. 199, pp. 351–358. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.006>
7. Krupatkin I. L., Rozhentsova E. P. About salting out secretly stratified systems. *University News. Chemistry and Chem. Technology*, 1971, vol. 14, no. 8, pp. 1196–1199 (in Russian).
8. Cherkasov D. G., Il'in K. K. Salting out of butyric acid from aqueous solutions with potassium chloride. *Russ. J. of Applied Chem.*, 2009, vol. 82, no. 5, pp. 920–924 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070427209050346>
9. Cherkasov D.G., Chepurina Z.V., Il'in K.K. Phase equilibria and critical phenomena in the cesium nitrate-water-butyric acid ternary system at 5–100° C. *Russ. J. Phys. Chem. A*, 2015, vol. 89, no. 8, pp. 1396–1401 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036024415080063>
10. Treibal R. *Zhidkostnaya ekstraktsiya* [Liquid Extraction]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 724 p. (in Russian).
11. Cherkasov D. G., Kurskii V. F., Il'in K. K. Topological transformation of the phase diagram for the ternary system cesium nitrate-water-acetonitrile. *Russ. J. of Inorg. Chem.* 2008, vol. 53, no. 1, pp. 139–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.1134/S0036023608010208>
12. Kuznetsova I. K., Bergman A. G. Thermal analysis of the urea-water-butyric acid ternary system. *Russ. J. Gen. Chem.*, 1956, vol. 26, no. 5, pp. 1335–1340 (in Russian).
13. Krupatkin I. L., Rozhentsova E. P. On the behavior of double covertly stratified systems in ternary systems. *Russ. J. Phys. Chem.*, 1970, vol. 44, no. 4, pp. 1036–1039 (in Russian).
14. Kafarov V. V., ed. *Spravochnik po rastvorimosti. Binarnye sistemy* [Manual in Solubility: Binary Systems]. Moscow, Leningrad, Akad. Nauk SSSR, 1963, vol. 1, books 1, 2. 1960 p. (in Russian).
15. Kirgintsev A. N., Trushnikova L. N., Lavrent'eva V. G. *Rastvorimost' neorganicheskikh veschestv v vode* [Solubility of Inorganic Substances in Water]. Leningrad, Khimiya Publ., 1972. 248 p. (in Russian).

Cite this article as:

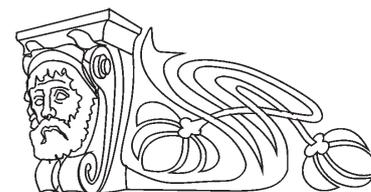
Cherkasov D. G., Hrykina A. V., Umetchikov V. A., Smotrov M. P. Phase Equilibria and Salting Out of Butyric Acid in the Sodium Chloride – Water – Butyric Acid Ternary System. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 146–156 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-146-156>



УДК 547.964.4

Комплексообразование производных полимиксина В₁ с гепарином

В. В. Шалыгина, Е. Н. Власова, Е. П. Ананьева, С. В. Гурина



Шалыгина Виолетта Владимировна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник лаборатории гидрофильных полимеров, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, shalygina@hq.macro.ru

Власова Елена Николаевна, научный сотрудник лаборатории спектроскопии полимеров, Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Lab7<spectra@imc.macro.ru

Ананьева Елена Петровна, кандидат биологических наук, заведующий кафедрой микробиологии, Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, elena.ananieva@pharminnotech.com

Гурина Светлана Владимировна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии, Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет, svetlana.gurina@pharminnotech.com

Методом соосаждения в водных растворах при нейтральном значении pH изучено взаимодействие производных полимиксина В₁ с гепарином натрия. Проведено их сравнение с исходным немодифицированным антибиотиком, и с исходным антибиотиком в растворе соответствующего, ковалентно с ним несвязанного, полимера. Установлено, что для немодифицированного антибиотика интенсивное осаждение наблюдается при 10-кратном молярном избытке пептида по основанию (предполагаемый моль гепарина 12 000–16 000; полимиксина В₁ основания – 1150), температуре 37 °С и низкой ионной силе раствора. Обнаружено, что для исследованных производных, полученных путем модификации полимиксина В₁ по аминокруппам синтетическими водорастворимыми полимерами, количество осадка при одинаковом значении pH и ионной силе при любых соотношениях пептид – гепаринат натрия существенно меньше и не зависит от температуры эксперимента. Методом ИК-спектроскопии подтверждено, что в комплексообразовании участвуют как карбоксильные, так и сульфамидные группы гепарина. Выявлены различия в характере взаимодействия гепарината натрия с исходным пептидом и его производными. Наблюдаемая более низкая аффинность связывания гепарином производных полимиксина В₁ по сравнению с исходным антибиотиком, по-видимому, обусловлена снижением плотности локализации положительного заряда в их молекуле в результате модификации по -NH₂ группам.

Ключевые слова: гепаринат натрия, пептиды, полимиксин В₁, химическая модификация, гепарин-индуцированный осадок.

Поступила в редакцию: 04.12.2019 / Принята: 25.12.2019 / Опубликована: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-157-162>

Введение

Полимиксины составляют большую группу полипептидных антибиотиков с молекулярной массой около 1000, продуцируемых штаммами *Bacillus polymyxa* и родственными микроорганизмами [1]. Полимиксины довольно токсичны и поэтому применяются лишь ограниченно при лечении инфекций, вызванных грамотрицательными микроорганизмами с множественной устойчивостью к другим классам антибиотиков [2–5].

Однако за последние десятилетия накоплен значительный положительный опыт по синтезу их искусственных аналогов и химической модификации свободных аминокрупп данных пептидов различными химическими реагентами. Отмечаются различные положительные изменения в биологических и в физико-химических свойствах модифицированных антибиотиков по сравнению с исходной субстанцией [6, 7].

Ранее нами также сообщалось об изменениях в физико-химических свойствах, антимикробной активности и токсичности у полимиксина В₁, модифицированного некоторыми синтетическими растворимыми полимерами [8]. В настоящей работе изучено взаимодействие полимиксина В₁ и его конъюгатов полимер–антибиотик с гепарином, полианионным полисахаридом используемым в медицине в качестве антикоагулянта прямого действия [9].

Материалы и методы

В качестве источника гепарина использовали его тетранатриевую соль (Na₄Hep), выделенную из фармацевтического препарата для инъекций (РУП «Белмедпрепараты», Республика Беларусь) и дополнительно очищенную от сопутствующих низкомолекулярных добавок методом гель-фильтрации на колонне с Сефадекс G-10 и лиофильно высушенную.

В качестве исследуемых образцов использовали сульфат полимиксина В₁ (кат. № ALX-380-040-G005, Enzo Life Sciences, Switzerland) и его конъюгаты с водорастворимым сополимером винилового спирта и содержанием ПМВ₁ – основания 20 мас.% (I), и полиглутаровым альдегидом (II) с содержанием ПМВ₁ – основания 30 мас.% [10, 11].



Исследования проводили методом соосаждения при температурах 20° С и 37° С [12]. Ионную силу растворов устанавливали с помощью хлорида натрия. Скорость и степень преципитации контролировали спектрофотометрически по увеличению рассеяния света при длине волны 350 нм.

ИК-спектры комплексов снимали на спектрометре «Vertex-70» фирмы «Bruker» с применением микроприставки однократно нарушенного полного внутреннего отражения «Pike» (призма с углом 45° из материала ZnSe). При регистрации спектров нарушенного полного внутреннего отражения вводили поправку, учитывающую глубину проникновения излучения в зависимости от длины волны.

Результаты и их обсуждение

Известно, что взаимодействие гепарина с белками и пептидами может сопровождаться образованием только растворимых комплексов, равновесно сосуществующих с исходными реагентами; растворимых комплексов, осаждающихся при изменении физических факторов среды (напри-

мер, при понижении температуры среды); либо нерастворимых комплексов (преципитатов) [13].

В экспериментах с сульфатом полимиксина В₁ максимальное рассеяние света во всех экспериментальных условиях развивалось уже в течение первых 20–30 минут. Гепарин-индуцированный осадок представлял собой хорошо различимые и крупные дискретные частицы. Массовое соотношение компонентов в самостоятельно выпавшем, промытом и высушенном комплексе составило 1:1. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, а, б, для исходного антибиотика интенсивность образования нерастворимого комплекса прямо пропорциональна концентрации препарата по основанию и достигает насыщения при его содержании 400–500 мкг/мл. Изменение температуры реагирующей системы с 20 до 37° С приводит к резкому увеличению скорости осаждения комплекса ПМВ₁-гепарин. Ионная сила раствора оказывает противоположное влияние на этот процесс. При повышении ионной силы раствора количество нерастворимого осадка значительно снижается.

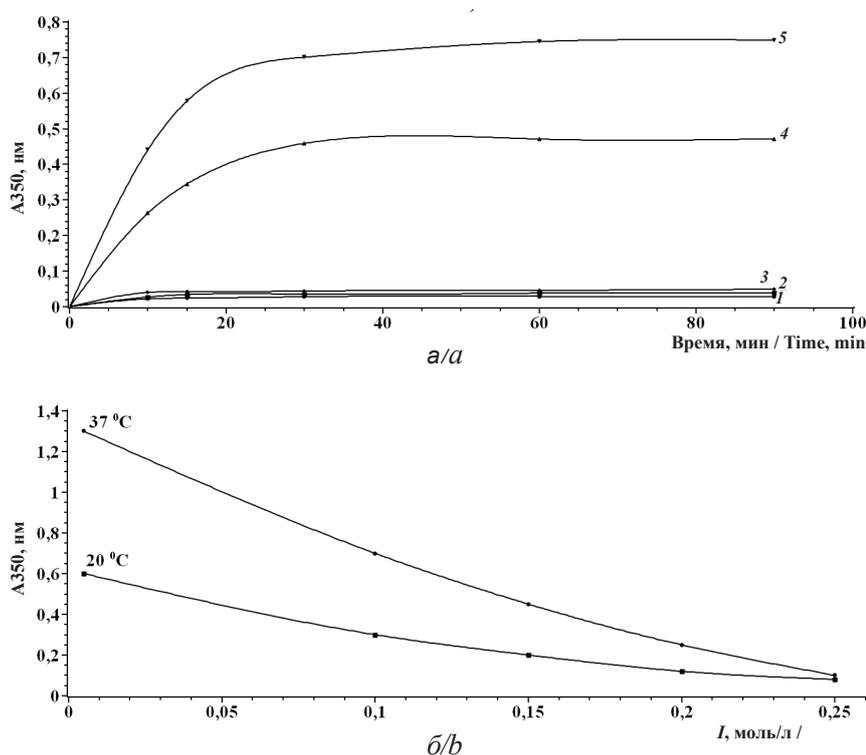


Рис. 1. Зависимость интенсивности осаждения комплекса ПМВ₁ – Na₄Геп: а – от концентрации пептида по основанию (1 – 50, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 500 мкг/мл, I = 0,005 моль/л, pH = 6,87,2, T = 20° С); б – от температуры и ионной силы раствора (C_{ПМВ1} = 250 мкг/мл, C_{Геп} = 50 мкг/мл, pH = 6,8–7,2)

Fig. 1. Dependence of the precipitation intensity of the polymyxin B₁ – Na₄Hep complex: а – on the base peptide concentration (1 – 50, 2 – 100, 3 – 150, 4 – 300, 5 – 500 µg/ml, I = 0.005 mol/L, pH = 6.87.2, T = 20° С); б – on the temperature and ionic strength of the solution (S_{ПМВ1} = 250 µg / ml, S_{Геп} = 50 µg/ml, pH = 6.8–7.2)



Дальнейшие исследования конъюгатов полимиксина В₁ и полимиксина В₁ в присутствии свободных полимеров типа I и II проводили в дистиллированной воде с pH = 6,8–7,2 при concentra-

ции пептида по основанию – 250 мкг/мл, концентрации гепарината натрия – 50 мкг/мл. Результаты сравнительных измерений, выполненные при различных температурах, представлены на рис. 2, а, б.

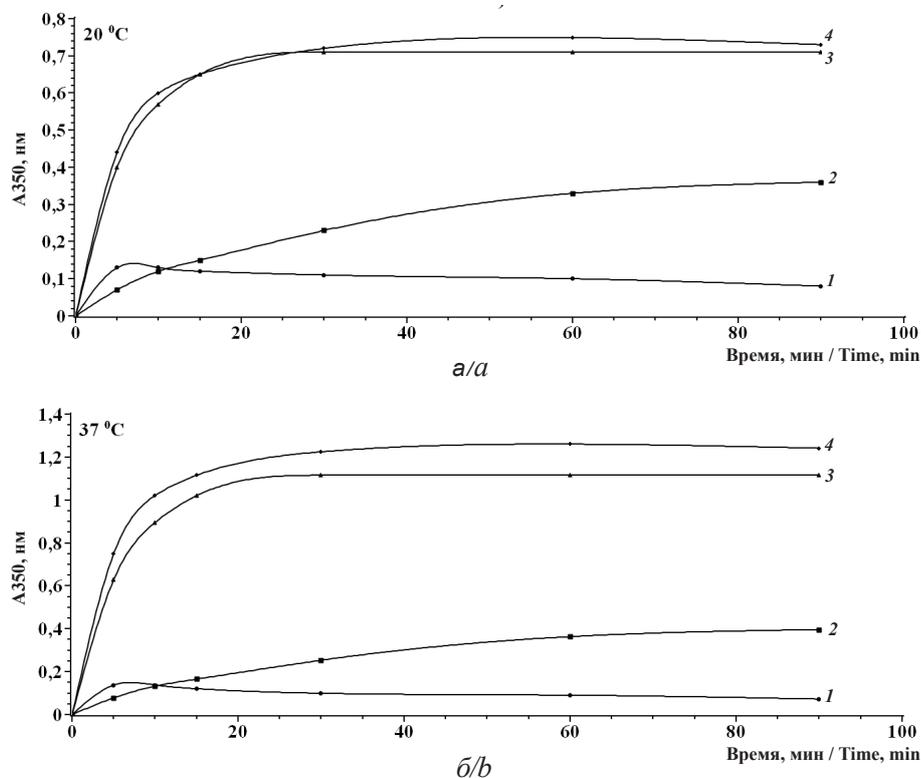


Рис. 2. Интенсивность осаждения комплексов с Na₄Hep во времени при различных температурах: а – 20° С, б – 37° С. Условия в тексте. 1 – соединение II, 2 – соединение I, 3 – ПМВ₁ в присутствии полимера типа II, 4 – ПМВ₁ в присутствии полимера типа I
Fig. 2. The intensity of precipitation of complexes with Na₄Hep in time at various temperatures: а – 20° С, б – 37° С. Conditions in the text. 1 – compound II, 2 – compound I, 3 – polymyxin B₁ in the presence of a type II polymer, 4 – polymyxin B₁ in the presence of a type I polymer

Как видно из полученных данных, ни водорастворимый поливиниловый спирт (полимер типа I), ни восстановленный полиглутаровый альдегид (полимер типа II) соосаждителями для полимиксина В₁ не являются и не препятствуют его взаимодействию с гепарином натрия. Концентрационные, временные и температурные зависимости в присутствии данных полимеров идентичны исходному антибиотику. Однако ковалентное присоединение полимеров к аминокетам полипептида оказывает значительное влияние на процесс его взаимодействия с гепарином натрия. Комплексообразование Na₄Hep с производным I протекает медленнее и менее интенсивно по сравнению с исходным ПМВ₁, не зависит от температуры эксперимента, образовавшиеся микрочастицы комплекса долго остаются во взвешенном состоянии, самосто-

ятельно не оседая. Соединение II реагирует с Na₄Hep быстрее, образуя коллоидный раствор, в котором не различаются отдельные дискретные частицы. Процесс также не зависит от температуры эксперимента. При повышении ионной силы раствора уже до 0,1 моль/л помутнение в реакционной смеси визуально не наблюдается.

Влияние концентрации полианиона во всех случаях (рис. 3) носит экстремальный характер, достигая максимума осаждения при массовом соотношении поликатион : полианион = 1:1. При значительном избытке полианиона в реагирующей системе преобладает образование растворимых комплексов.

Для выявления характера взаимодействий между гепарином и ПМВ₁ и его производными комплексы были выделены в твердом виде и ис-

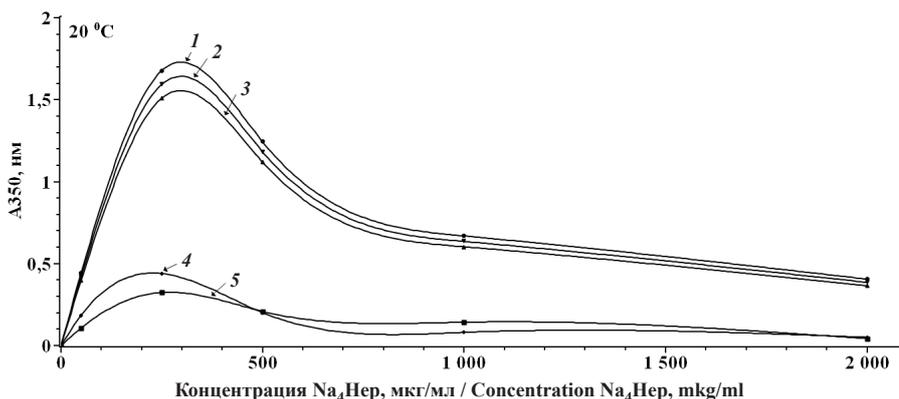


Рис. 3. Зависимость интенсивности осаждения комплексов от концентрации Na_4Hep : 1 – PMB_1 , 2 – PMB_1 + полимер I, 3 – PMB_1 + полимер II, 4 – соединение I, 5 – соединение II
Fig. 3. Dependence of the precipitation intensity of the complexes on the concentration of Na_4Hep : 1 – polymyxin B₁, 2 – polymyxin B₁ + polymer I, 3 – polymyxin B₁ + polymer II, 4 – compound I, 5 – compound II

следованы методом ИК-спектроскопии. Комплекс $\text{PMB}_1 - \text{Na}_4\text{Hep}$ осаждали из дистиллированной воды при концентрациях пептида и Na_4Hep в растворе 500 мкг/мл. Реакционную смесь выдерживали в течение 120 мин при комнатной температуре до полного осаждения частиц, осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и лиофильно высушивали. Комплекс $\text{PMB}_1 - \text{соединение I}$ выделяли из реакционной смеси, содержащей 2000 мкг/мл соединения I (400 мкг/мл по основанию) и 400 мкг/мл Na_4Hep . Реакционную смесь выдерживали в течение 120 мин при комнатной температуре, охлаждали и центрифугировали, надосадочную жидкость осторожно удаляли и осадок лиофильно высушивали. Комплекс $\text{PMB}_1 - \text{соединение II}$ выделяли из реакционной смеси, содержащей 1500 мкг/мл соединения II (450 мкг/мл по основанию) и 450 мкг/мл Na_4Hep . Реакционную смесь выдер-

живали в течение 120 мин при комнатной температуре, замораживали и лиофильно высушивали.

Из спектров комплексов методом прямого вычитания спектров сульфата PMB_1 и его конъюгатов получали разностный спектр входящей в состав комплекса натриевой соли гепарина и сравнивали его со спектром чистого Na_4Hep (рис. 4). Для идентификации взаимодействия использовали основные характеристические полосы гепарина: 1610 и 1415 cm^{-1} – валентные асимметричные и симметричные колебания связи C=O в карбоксилатной группе; 1220 и 1150 cm^{-1} – асимметричные и симметричные валентные колебаниям связи O=S=O сульфамидной группы; максимум при 989 cm^{-1} соответствует валентным асимметричным колебаниям связи C-O-C (простой эфир); слабые полосы поглощения в области 910 и 800 cm^{-1} принадлежат асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи S-O-C.

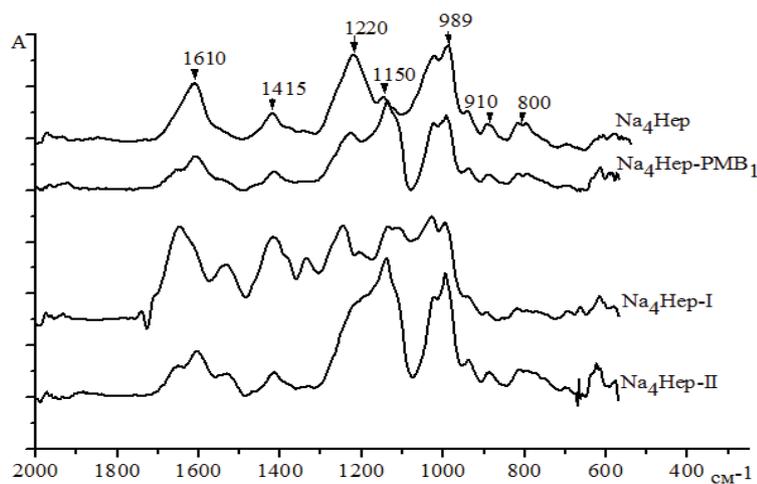


Рис. 4. ИК-спектры чистого гепарината натрия и в составе комплексов
Fig. 4. IR spectra of pure sodium heparinate and as part of complexes



Как видно из рис. 4, разностный спектр гепарината натрия, входящего в состав комплексов, носит индивидуальный характер и отличается от ИК-спектра исходной соли. Наблюдается смещение и изменение интенсивности полос поглощения всех функциональных групп – COONa, -SO₃H, -NSO₃H гепарината натрия.

Таким образом, присоединенные к пептиду гидроксилсодержащие полимеры не исключили полностью взаимодействие между активными центрами модифицированного антибиотика и гепарина, но значительно его ослабили.

Результаты, полученные в рамках настоящего исследования, наряду с другими известными в этой области исследованиями, подтверждают возможность сохранения антимикробной активности антибиотиков – полипептидов при их химической модификации по аминокетам с одновременным изменением их биологических и физико-химических свойств и могут быть использованы в дальнейших исследованиях по их совершенствованию.

Список литературы

1. Антибиотики-полипептиды : Структура, функция и биосинтез / под ред. Н. С. Егорова. М. : Изд-во Моск. ун-та, 1987. 264 с.
2. Щетинин Е. В. Полимиксины – новый взгляд на известные антибиотики // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. 2000. Т. 2, № 3. С. 68–73.
3. Nation R. L., Li J., Cars O., Couet W., Dudley M. N., Kaye K. S., Mouton J. W., Paterson D. L., Tam V. N., Theuretzbacher U., Tsuji B. T., Turnidge J. D. Framework for optimization of the clinical use of colistin and polymyxin B: the Prato polymyxin consensus // Lancet Infect. Dis. 2015. Vol. 15, № 2. P. 225–234. DOI: 10.1016/S1473-3099(14)70850-3
4. Zakuan Z. D., Suresh K. Rational use of intravenous polymyxin B and colistin: A review // Med. J. Malaysia. 2018. Vol. 73, № 5. P. 351–359.
5. Tsuji B. T., Poque J. M., Zavascki A. P., Paul M., Daikos G. L., Forrest A., Giacobbe D. R., Viscogli C., Giamarellou H., Karaiskos I., Kaye D., Mouton J. W., Tam V. H., Thamilkittul V., Wunderink R. G., Li J., Nation R. L., Kaye K. S. International Consensus Guidelines for the Polymyxins: Endorsed by the American College of Clinical Pharmacy (ACCP), European Society of Clinical Microbiology and Infectious Diseases (ESCMID), Infectious Diseases Society of America (IDSA), International Society for Anti – infective Pharmacology (ISAP), Society of Critical Care Medicine (SCCM), and Society of Infectious Diseases Pharmacists (SIDP) // Pharmacotherapy. 2019. Vol. 39, № 1. P. 10–39. DOI: 10.1002/phar.2209
6. Birkenmeier G., Nicklisch S., Pockelt C., Mossie A., Steger V., Glaser C., Hauschildt S., Usbeck E., Huse K., Sack U., Bauer M., Schafer A. Polymyxin B – Conjugated α₂-Macroglobulin as an Adjunctive Therapy to Sepsis: Modes of Action and Impact on Lethality // J. Pharmacology and Experimental Therapeutics. 2006. Vol. 318, № 2. P. 762–771. DOI: 10/1124/jpet.106.104265
7. Zhao J., Cheah S-E., Roberts K. D., Nation R. L., Thompson P. E., Velkov T., Du Z., Johnson M. D., Li J. Transcriptional analysis of the activity of a novel polymyxin against *Staphylococcus aureus* // mSphere. 2016. Vol. 1, № 4. P. e00119-16. DOI: 10.1128/mSphere.00119-16
8. Ананьева Е. П., Гайдукова В. А., Каравалева А. В., Шалыгина В. В. Сравнительная оценка антимикробной активности полимерных конъюгатов полимиксина В₁ // Проблемы медицинской микологии. 2018. Т. 20, № 2. С. 47–48.
9. Mulloy B., Hogwood J., Gray E., Lever R., Page C.P. Pharmacology of Heparin and Related Drugs // Pharmacol. Rev. 2016. Vol. 68, № 1. P. 76–141. DOI: 10.1124/pr.115.011247
10. Шалыгина В. В., Власова Е. Н., Гайдукова В. А., Ананьева Е. П., Панарин Е. Ф. Модификация полимиксина В₁ водорастворимыми функциональными сополимерами винилового спирта // Журнал общей химии. 2018. Т. 88, № 6. С. 1014–1019. DOI: 10.1134/S1070363218060233
11. Шалыгина В. В., Власова Е. Н., Ананьева Е. П., Гайдукова В. А. Синтез, физико-химические свойства и противомикробная активность конъюгатов полимиксина В₁ с полиглутаровым альдегидом // Хим.- фарм. журн. 2019. Т. 52, № 2. С. 42–46. DOI: 10.30906/0023-1134-2019-53-2-42-46
12. Stathakis N. E., Mosesson M. W. Interactions among Heparin, Cold – Insoluble Globulin, and Fibrinogen in Formation of the Heparin – Precipitable Fraction of Plasma // J. Clin. Invest. 1977. Vol. 60, № 4. P. 855–865. DOI: 10.1172/JCI108840
13. Conrad H. E. Heparin – Binding Proteins. San-Diego : Academic Press, 1998. 553 p.

Образец для цитирования:

Шалыгина В. В., Власова Е. Н., Ананьева Е. П., Гурина С. В. Комплексообразование производных полимиксина В₁ с гепарином // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 157–162. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-157-162>



Complexation of Polymyxin B₁ Derivatives with Heparin

V. V. Shalygina, E. N. Vlasova, E. P. Anan'eva, S. V. Gurina

Violetta V. Shalygina, <https://orcid.org/0000-0001-5511-1398>, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, 31 Bolshoy pr., Saint Petersburg 199004, Russia, shalygina@hq.macro.ru

Elena N. Vlasova, <https://orcid.org/0000-0002-4644-0445>, Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, 31 Bolshoy pr., Saint Petersburg 199004, Russia, Lab7<spectra@imc.macro.ru

Elena P. Anan'eva, Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, 14 Professor Popov St., Saint Petersburg 197376, Russia, elena.ananieva@pharminnotech.com

Svetlana V. Gurina, Saint Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy, 14 Professor Popov St., Saint Petersburg 197376, Russia, svetlana.gurina@pharminnotech.com

The method of coprecipitation from aqueous solutions at a neutral pH value was used to study the interaction of polymyxin B₁ derivatives with sodium heparinate. They were compared with the initial unmodified antibiotic and with the initial antibiotic in a solution of the corresponding polymer, covalently unbound with it. It was observed that intense precipitation for an unmodified antibiotic took place at a 10-fold molar excess of the peptide by the base (the expected mole of heparin is 12000–16000, polymyxin B₁ base – 1150), the temperature of 37° C and the low ionic strength of the solution. It was found that for the examined derivatives obtained by modifying polymyxin B₁ at amino groups with synthetic water-soluble polymers, the amount of precipitate at the same pH level and ionic strength at any peptide-sodium heparinate ratios was significantly less and did not depend on the temperature during the experiment. Using IR spectroscopy it was confirmed that both carboxyl and sulfamide groups of heparin were involved in complexation. Differences in the nature of the interaction of sodium heparinate with the initial peptide and its derivatives were revealed. The observed lower affinity of heparin binding to polymyxin B₁ derivatives compared to the initial antibiotic was apparent due to decrease in the density of positive charge localization in their molecule as a result of modification of -NH₂ groups.

Keywords: sodium heparinate, peptides, polymyxin B₁, chemical modification, heparin-induced precipitate.

Received: 04.12.2019 / Accepted: 25.12.2019 / Published: 01.06.2020

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

References

1. N. S. Egorova, ed. *Antibiotiki-polipeptidy: Struktura, funkciya i biosintez*. [Antibiotics-Polypeptides: Structure, function, and biosynthesis]. Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta, 1987. 264 p. (in Russian).
2. Shchetinin E. V. Polymyxins – New Approaches to the old Antimicrobial. *Clinical Microbiology and Antimicrobial Chemoterapy*, 2000, vol. 2, no. 3, pp. 68–73 (in Russian).
3. Nation R. L., Li J., Cars O., Couet W., Dudley M. N., Kaye K. S., Mouton J. W., Paterson D. L., Tam V. N., Theuretzbacher U., Tsuji B. T., Turnidge J. D. Framework for optimization of the clinical use of colistin and polymyxin B: the Prato polymyxin consensus. *Lancet Infect. Dis.*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 225–234. DOI: 10.1016/S1473-3099(14)70850-3
4. Zakuan Z. D., Suresh K. Rational use of intravenous polymyxin B and colistin: A review. *Med. J. Malaysia*, 2018, vol. 73, no. 5, pp. 351–359.
5. Tsuji B. T., Poque J. M., Zavascki A. P., Paul M., Dzikos G. L., Forrest A., Giacobbe D. R., Viscoli C., Giamarelou H., Karaiskos I., Kaye D., Mouton J. W., Tam V. H., Thamlikitkul V., Wunderink R. G., Li J., Nation R. L., Kaye K. S. International Consensus Guidelines for the Polymyxins: Endorsed by the American College of Clinical Pharmacy (ACCP), European Society of Clinical Microbiology and Infectious Diseases (ESCMID), Infectious Diseases Society of America (IDSA), International Society for Anti – infective Pharmacology (ISAP), Society of Critical Care Medicine (SCCM), and Society of Infectious Diseases Pharmacists (SIDP). *Pharmacotherapy*, 2019, vol. 39, no. 1, pp. 10–39. DOI: 10.1002/phar.2209
6. Birkenmeier G., Nicklisch S., Pockelt C., Mossie A., Steger V., Glaser C., Hauschildt S., Usbeck E., Huse K., Sack U., Bauer M., Schafer A. Polymyxin B – Conjugated α_2 -Macroglobulin as an Adjunctive Therapy to Sepsis: Modes of Action and Impact on Lethality. *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 2006, vol. 318, no. 2, pp. 762–771. DOI: 10/1124/jpet.106.104265
7. Zhao J., Cheah S.-E., Roberts K. D., Nation R. L., Thompson P. E., Velkov T., Du Z., Johnson M. D., Li J. Transcriptional analysis of the activity of a novel polymyxin against *Staphylococcus aureus*. *mSphere*, 2016, vol. 1, no. 4, pp. e00119-16. DOI: 10.1128/mSphere.00119-16
8. Anan'eva E. P., Gajdukova V. A., Karavaeva A. V., Shalygina V. V. Comparative evaluation of antimicrobial activity of polymyxin B₁ polymeric conjugates. *J. Problems in Medical Mycology*, 2018, vol. 20, no. 2, pp. 47–48 (in Russian).
9. Mulloy B., Hogwood J., Gray E., Lever R., Page C. P. Pharmacology of Heparin and Related Drugs. *Pharmacol. Rev.*, 2016, vol. 68, no. 1, pp. 76–141. DOI: 10.1124/pr.115.011247
10. Shalygina V. V., Vlasova E. N., Gaydukova V. A., Anan'eva E. P., Panarin E. F. Modification of Polymyxin B₁ by Water – Soluble Functional Copolymers of Vinyl Alcho. *Russian J. of General Chemistry*, 2018, vol. 88, no. 6, pp. 1194–1198. DOI: 10.1134/S1070363218060233
11. Shalygina V. V., Vlasova E. N., Anan'eva E. P., Gaydukova V. A. Synthesis, physicochemical properties, and antimicrobial activity of polymyxin B₁ conjugates with polyglutaraldehyde. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2019, vol. 53, no. 2, pp. 134–138. DOI: 10.1007/S11094-019-01967-4
12. Stathakis N. E., Mosesson M. W. Interactions among Heparin, Cold – Insoluble Globulin, and Fibrinogen in Formation of the Heparin – Precipitable Fraction of Plasma. *J. Clin. Invest.* 1977, vol. 60, no. 4, pp. 855–865. DOI: 10.1172/JCI108840
13. Conrad H. E. *Heparin – Binding Proteins*. San-Diego, Academic Press, 1998. 553 p.

Cite this article as:

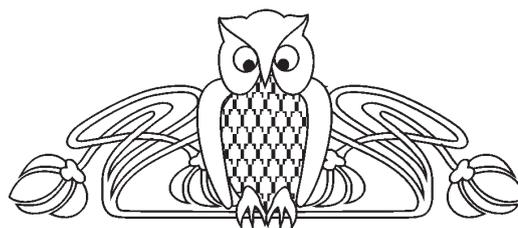
Shalygina V. V., Vlasova E. N., Anan'eva E. P., Gurina S. V. Complexation of Polymyxin B₁ Derivatives with Heparin. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 157–162 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-157-162>



УДК 541(64+127)

Изучение реологических свойств растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы

В. В. Чернова, М. С. Котяшов, Р. Ю. Лаздин, Е. И. Кулиш



Чернова Валентина Витальевна, кандидат химических наук, доцент кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, Уфа, my_life82@mail.ru

Котяшов Михаил Сергеевич, студент, Уфимский государственный нефтяной технический университет, mkhlook@gmail.com

Лаздин Роман Юльевич, аспирант кафедры высокомолекулярных соединений и общей химической технологии, Башкирский государственный университет, Уфа, ejvq@bk.ru

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

Реологические характеристики растворов полимеров сказываются не только на процессе их переработки, но и могут оказывать влияние на структуру и свойства получаемых из растворов изделий. Данная работа посвящена изучению реологических свойств водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде. Показано, что для изучаемых растворов характерно наличие концентрационной области неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений. Установлено, что формирование флуктуационной сетки зацеплений, сопровождающееся сменой механизма переноса с трансляционного на репационный, а также появление излома на кривой зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения от концентрации, происходит при превышении содержания полимера в растворе выше 0,3 г/дл. Проявление эффекта Вайсенберга и переход системы от поведения, характерного для вязко-упругой жидкости к поведению, типичному для упруго-вязких тел, наблюдаются в растворах с концентрацией выше 5 г/дл. Выявленные в данной работе особенности реологического поведения водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы необходимо учитывать при получении материалов на ее основе.

Ключевые слова: карбоксиметилцеллюлоза, реология, вязкоупругие свойства, структурообразование.

Поступила в редакцию: 02.12.2019 / Принята: 26.12.2019 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-163-169>

Известно, что характер структурообразования полимеров в растворе оказывает существенное влияние на свойства получаемых из

растворов волокон, пленок или иных материалов [1–2]. Несмотря на то что связь между структурой полимера в растворе и свойствами формируемых из раствора изделий была понята давно, и даже был написан ряд уже ставших классическими работ [3–5], тем не менее, комплексное изучение взаимосвязи структура – свойства на протяжении многих лет остается актуальной научно-технической задачей.

Очевидным является также существенное влияние реологических (вязкостных) характеристик растворов полимеров на процесс их переработки, что, в свою очередь, также может оказать влияние на структуру и свойства получаемых из растворов изделий [6]. При этом следует учитывать, что процесс переработки полимеров происходит в широком диапазоне скоростей сдвига, а растворы и расплавы полимеров в общем случае представляют собой неньютоновские жидкости. Таким образом, для них не существует возможности измерить вязкость при одной скорости сдвига, а затем экстраполировать ее на другие значения. В связи с этим возникает необходимость в исследовании вязкостных характеристик полимерного раствора в широком диапазоне значений скорости сдвига.

Целью данной работы стало изучение реологических свойств водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде. Выбор объекта исследований был обусловлен спектром свойств полимера [7–8] и его широким применением [9].

Материалы и методы

В работе использовали натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) со степенью замещения $\gamma = 70\%$ и с молекулярной массой 260 000 а.е.м, pH = 7,2.

Характеристическую вязкость полимеров определяли с помощью вискозиметра Убеллоде при температуре $T = 25 \pm 1^\circ \text{C}$ и рассчитывали, используя метод Баранова [10], позволяющий исключить влияние эффекта полиэлектролитного набухания на значение характеристической вязкости.



Согласно данному подходу значение $\frac{\partial \ln(\eta_{\text{отн}})}{\partial c}$ в каждой точке зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c может рассматриваться как текущее значение характеристической вязкости:

$$[\eta]^* = \frac{\partial \ln(\eta_{\text{отн}})}{\partial c}, \quad (1)$$

где $\eta_{\text{отн}}$ – значение относительной вязкости раствора полимера, c – концентрация полимера в растворе.

Очевидно, что при $c \rightarrow 0$ величина $[\eta]^*$ соответствует начальному наклону зависимости $\ln \eta_{\text{отн}}$ от c и совпадает с величиной характеристической вязкости $[\eta]$, описывающей поведение изолированной макромолекулы.

Реологические измерения водных растворов КМЦ проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при 25° С в двух режимах – непрерывного сдвигового деформирования в диапазоне скоростей сдвига от 0,1 до 100 с⁻¹ и в осцилляционном режиме. Поскольку испытания в осцилляционном режиме должны выполняться в области линейной вязкоупругости, первоначально на основе зависимостей модулей накопления и потерь от амплитуды напряжений, полученных при постоянной частоте осцилляции, определяют оптимальные значения амплитуды, соответствующие неизменным значениям модулей (область линейной вязкоупругости). Для растворов КМЦ

в интервале концентраций от 0,01 до 10% мас. в диапазоне амплитуд от 0,1 до 10 Па и частот осцилляции от 0,1 до 10 Гц раствор соответствовал области линейной вязкоупругости, так как значения модулей не зависели от амплитуды напряжения. Энергии активации вязкого течения исследуемых систем ΔE_a в диапазоне температур от 15 до 45° С оценивали по уравнению Аррениуса–Френкеля–Эйринга (2) и обсчитывали методом наименьших квадратов:

$$\eta = A e^{\Delta E_a/RT}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, A – константа.

Результаты и их обсуждение

В режиме установившегося течения в соответствии с законом Ньютона напряжение сдвига τ должно линейно возрастать с ростом скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (рис. 1, а, кривая 1). При этом вязкость η не должна зависеть от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (см. рис. 1, б, кривая 1).

Однако зачастую течение жидкостей не подчиняется закону Ньютона. Например, при течении дилатантных жидкостей вязкость растет с ростом скорости сдвига (см. рис. 1, б, кривая 2), а напряжение сдвига может быть представлено зависимостью вида $\tau \sim \dot{\gamma}^n$, где $n > 1$ (см. рис. 1, а, кривая 2). Для псевдопластичных жидкостей, напротив, характерно уменьшение вязкости с уве-

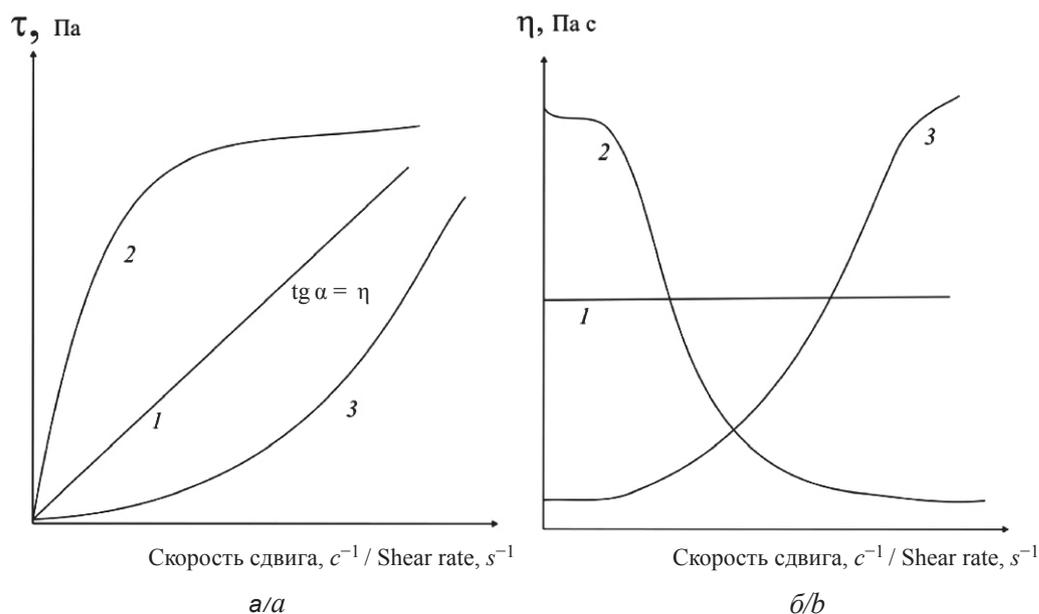


Рис. 1. Схематическое изображение зависимости напряжения (а) и вязкости (б) от скорости сдвига для ньютоновских (1), псевдопластичных (2) и дилатантных (3) жидкостей

Fig. 1. Schematic representation of the dependence of stress (a) and viscosity (b) on shear rate for Newtonian (1), pseudoplastic (2) and dilatant (3) liquids



личением скорости сдвига, а значение показателя n в степенной зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига имеет значения $n < 1$ (см. рис. 1, кривые 3), т.е. в случае псевдопластичных жидкостей напряжение сдвига растет медленнее, чем скорость сдвига. Свойствами псевдопластичных жидкостей обладает большинство растворов и расплавов полимеров.

На рис. 2 изображена зависимость напряжения от скорости сдвига для растворов КМЦ в воде различной концентрации. Обращает на себя внимание ряд фактов. Во-первых, вид кривых «напряжение от скорости сдвига» типичен для псевдопластичных жидкостей – напряжение растет с увеличением скорости сдвига, но не по линейному закону, а по степенному: $\tau = \gamma^n$, где n меньше 1. Во-вторых, с увеличением концентрации КМЦ в растворе напряжение сдвига возрастает, а значение показателя n , величина которого может быть определена путем логарифмирования зависимости напряжения от скорости сдвига, напротив, уменьшается (таблица). В-третьих, начиная с концентрации КМЦ в растворе 5 г/дл и более в зависимости напряжения от скорости сдвига наблюдаются аномалии, свидетельствующие о проявлении эффекта Вайсенберга, обусловленного появлением в системе не только сдвиговых, но и нормальных (т.е. направленных по нормали к поверхности) напряжений.

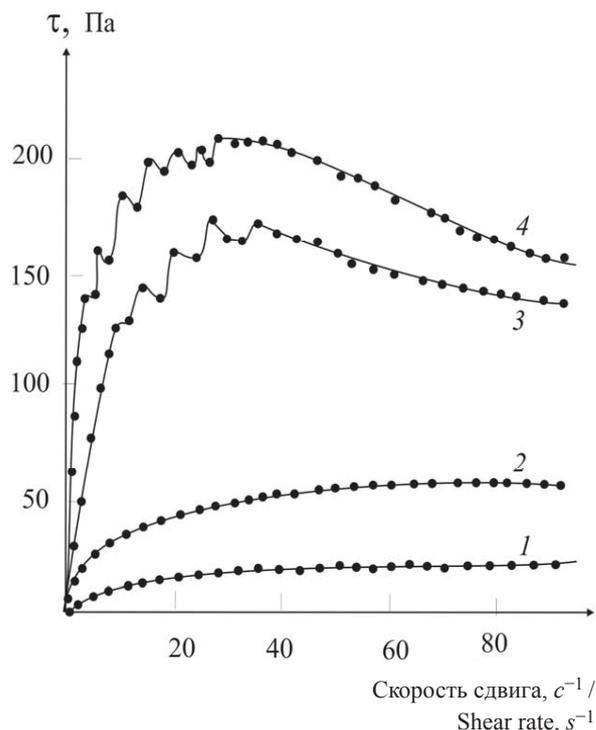


Рис. 2. Зависимость напряжения от скорости сдвига для раствора КМЦ в воде с концентрацией, г/дл: 1,0 (1), 3 (2) 5,0 (3) и 7 (4)

Fig. 2. Dependence of stress on shear rate for a carboxymethyl cellulose solution in water with the concentration, g/dl: 1.0 (1), 3 (2), 5.0 (3) and 7 (4)

Некоторые характеристики растворов КМЦ, определенные из реологических данных
Some characteristics of carboxymethyl cellulose solutions, determined using rheological data

Концентрация КМЦ в растворе, г/дл / СМС concentration in solution, g/dl	Показатель n в зависимости $\tau \sim n$ / Indicator n depending on $\tau \sim n$	E_a , кДж/моль / E_a , kJ/mol	f^* , Гц / f^* , Hz	τ , с
0,2	0,82	16,0	6,9	0,02
0,3	0,78	16,0	6,9	0,02
0,5	0,71	16,1	6,8	0,02
1,0	0,62	18,6	4,5	0,03
2,0	0,47	25,5	2,1	0,07
3,0	0,23	34,7	1,0	0,18

Поскольку при проявлении эффекта Вайсенберга к полученным в режиме непрерывного сдвигового деформирования данным следует относиться с осторожностью, растворы КМЦ были исследованы также в осцилляционном режиме.

В режиме осцилляции изучается зависимость вязкости (которая в этом случае носит название комплексной) от угловой скорости (частоты осцилляции). Можно отметить, что растворы КМЦ небольшой концентрации ведут себя практически как ньютоновские жидкости, т.е. их вязкость в определенном диапазоне частот

не зависит от частоты осцилляции. Повышение концентрации КМЦ в растворе приводит к типичному (для псевдопластичных жидкостей) изменению вязкости с частотой осцилляции, а именно, падению вязкости с частотой осцилляции (рис. 3). При этом повышение концентрации КМЦ в растворе сопровождается значительным повышением вязкости. Более того, в соответствии с общепринятыми подходами [11, 12] зависимость вязкости от концентрации КМЦ в растворе в логарифмических координатах может быть описана степенной функцией $\eta \sim c^n$. В области



небольших концентраций полимера вязкость должна быть пропорциональна концентрации c , что соответствует области разбавленных растворов неперекрывающихся клубков. По мере увеличения концентрации макромолекулы начинают взаимодействовать друг с другом, вызывая рост вязкости, вследствие повышения сопротивления их движению. При последующем увеличении концентрации полимера в растворе происходит формирование флуктуационной сетки зацеплений и переход в полуразбавленный режим со сменной механизма переноса с трансляционного на рептационный. Данный факт сопровождается увеличением показателя степени n и появлением излома на кривой зависимости вязкости от концентрации в логарифмических координатах.

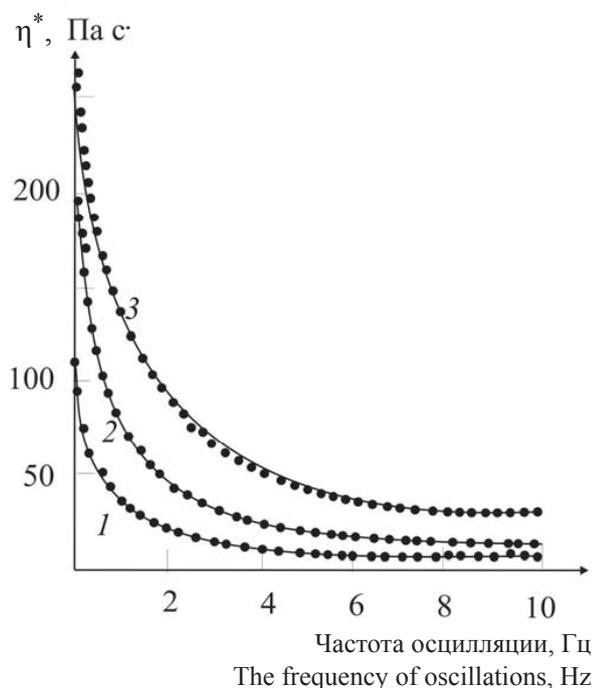


Рис. 3. Зависимость комплексной вязкости от частоты осцилляции для раствора КМЦ в воде с концентрацией, г/дл: 3,0 (1), 5 (2) и 7 (3)

Fig. 3. Dependence of complex viscosity on the oscillation frequency for a carboxymethyl cellulose solution in water with the concentration, g/dl: 3.0 (1), 5 (2), and 7 (3)

Как видно из данных рис. 4, зависимость $\lg \eta^* - \lg c$ разбивается на два участка. На первом участке в области небольших концентраций полимера тангенс угла наклона (т.е. значение показателя n) приблизительно равен 1, а на втором – 5. При этом концентрация формирования сетки зацеплений c_e соответствует раствору с концентрацией 0,3 г/дл.

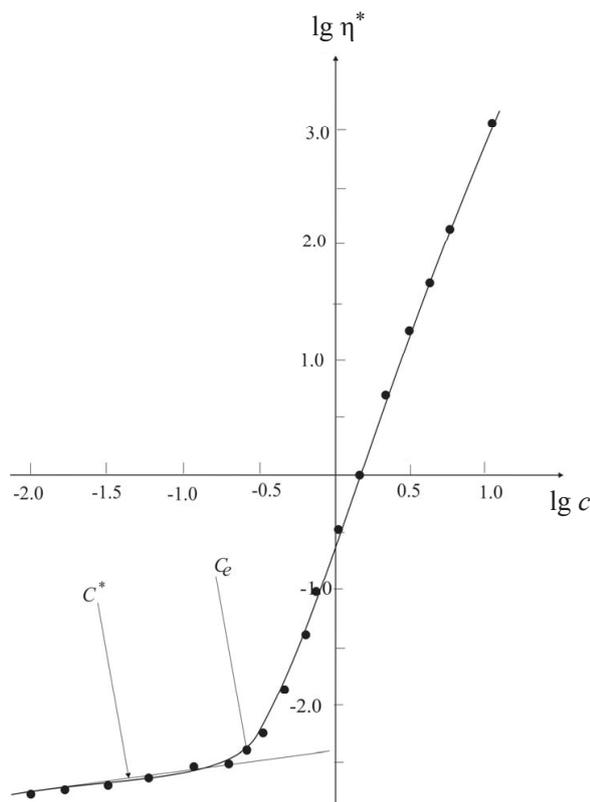


Рис. 4. Зависимость комплексной вязкости КМЦ в воде, определенной при частоте осцилляции 1 Гц, от содержания КМЦ в растворе

Fig. 4. Dependence of complex viscosity of carboxymethyl cellulose in water, determined at the oscillation frequency of 1 Hz, on the content of carboxymethyl cellulose in the solution

Учитывая, что определенное методом Баранова значение характеристической вязкости $[\eta]$ для КМЦ составило 30,10 дл/г, точка кроссовера $c^* = 1/[\eta]$ соответствует концентрации $1/30,10 = 0,033$ г/дл. При этом достижение точки кроссовера никак не сказывается на механизме течения раствора полимеров. В связи с этим можно говорить о наличии переходной области от участка 1 к участку 2, в которой макромолекулы уже соприкасаются друг с другом, но сетки зацеплений еще не образуют. Наличие такой области в случае растворов полиэлектролитов в работе [13] связывают с разбуханием полимерного клубка в области низких концентраций вследствие электростатического отталкивания одноименно заряженных групп, расположенных вдоль цепи. Очевидно, в переходной зоне с ростом концентрации происходит постепенное сжатие макромолекулярных клубков из-за их контакта и преодоления сил электростатического отталкивания. Только после этого в системе на-



чинает формироваться сетка зацеплений. Ранее наличие такой области нами было обнаружено для растворов хитозана в уксусной кислоте [14] и водных растворов натриевой соли сукцинилата хитозана [15]. Именно структурообразование полимеров в полуразбавленной области, вследствие образования сетки зацеплений, и приводит к проявлению аномалий вязкости.

Формирование флуктуационной сетки зацеплений отражается также и на концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения, определенной из зависимости комплексной вязкости от температуры. Излом на концентрационной зависимости энергии активации вязкого течения, свидетельствующий об изменении механизма массопереноса в растворе, происходит при концентрации, соответствующей c_c . Отметим, что значения энергии активации невысоки, и в случае разбавленных растворов по порядку величины совпадают с энергией активации вязкого течения растворителя (см. таблицу).

Рассмотрение зависимости модулей накопления и потерь от угловой скорости (частоты осцилляции) в логарифмических координатах, проведенное в области линейной вязкоупругости, позволяет констатировать, что в диапазоне концентраций КМЦ в растворе, соответствующей области начала формирования сетки зацеплений, тангенс угла частотной зависимости модуля накопления в логарифмических координатах равен 2, а модуля потерь – 1. Это свидетельствует о том, что поведение системы хорошо описывается простой моделью Максвелла для вязкоупругой жидкости с одним временем релаксации τ , определяемым как величина, обратная угловой скорости, при которой величина $G' = G''$. Значение времени релаксации и частоты осцилляции f^* , при которой модуль накопления имеет такие же значения, как и модуль потерь, приведены в таблице.

Дальнейшее увеличение содержания полимера в растворе сопровождается уменьшением значения степенного показателя в частотных зависимостях модуля упругости от 2, характерного для вязких жидкостей ($G' \sim \omega^2$), до 0,2 ($G' \sim \omega^{0,2}$), свидетельствующего о приближении значения модуля упругости к равновесному, характерному для твердых тел. Частотная зависимость модуля потерь также изменяется по мере концентрирования раствора полимера от $G'' \sim \omega^1$ до $G'' \sim \omega^{0,1}$.

Изучение концентрационной зависимостей модулей накопления и потерь (рис. 5) позволяет говорить о том, что при концентрациях КМЦ в растворе менее 5 г/дл модуль потерь превышает модуль накопления, что свидетельствует о том,

что исследованные растворы являются вязкоупругими жидкостями. Однако при превышении содержания КМЦ в растворе более 5 г/дл ситуация изменяется. Растворы полимеров начинают вести себя как упруго-вязкие тела. Таким образом, при концентрации $c = 5$ г/дл происходит переход системы от поведения, характерного для вязкоупругой жидкости ($G' < G''$), к поведению, типичному для упруго-вязких тел ($G' > G''$).

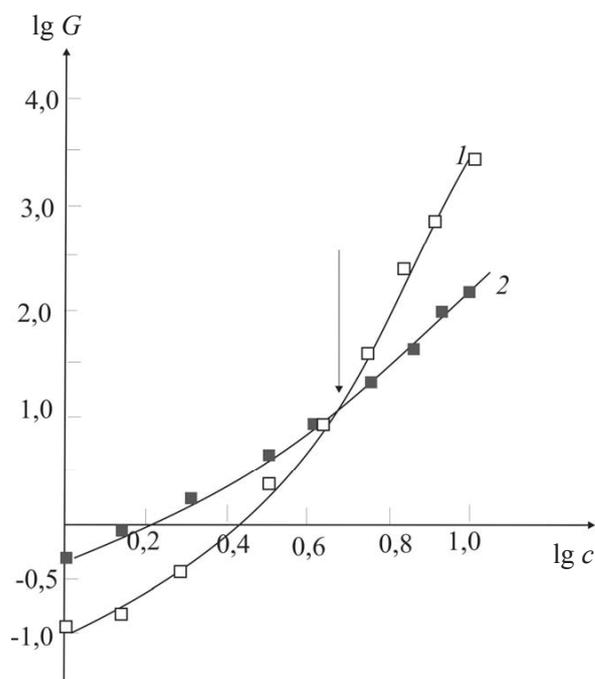


Рис. 5. Зависимость модуля накопления (1) и потерь (2) для растворов КМЦ в воде

Fig. 5. Dependence of the modulus of storage (1) and loss (2) for carboxymethyl cellulose solutions in water

Таким образом, выявленные в данной работе особенности реологического поведения водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы необходимо учитывать при получении материалов на ее основе.

Выводы

1. Установлено, что для водных растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы характерно наличие концентрационной области (от 0,03 до 0,3 г/дл) неструктурированных полуразбавленных растворов без образования сетки зацеплений.

2. Показано, что превышение концентрации КМЦ в растворе 0,3 г/дл приводит к формированию флуктуационной сетки зацеплений со сменой механизма переноса с трансляционного на рептакционный. Данный факт сопровождается увеличением показателя степени n в зависимости



$\tau \sim \dot{\gamma}^n$ и появлением излома на кривой зависимости вязкости и энергии активации вязкого течения от концентрации.

3. Установлено, что начиная с содержания КМЦ в растворе 5г/дл и более в зависимости напряжения от скорости сдвига наблюдаются аномалии, свидетельствующие о проявлении эффекта Вайсенберга, обусловленного появлением в системе не только сдвиговых, но и нормальных (т.е. направленных по нормали к поверхности) напряжений, и переход системы от поведения, характерного для вязко-упругой жидкости, к поведению, типичному для упруго-вязких тел.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-33-90093).

Список литературы

1. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М. : Научный мир, 2007. 576 с.
2. Ilyin S. O., Makarova V. V., Anokhina T. S., Volkov A. V., Antonov S. V. Effect of coagulating agent viscosity on the kinetics of formation, morphology, and transport properties of cellulose nanofiltration membranes // Polymer Science. Ser. A. 2017. Vol. 59, iss. 5. P. 676–684. DOI: 10.1134/S0965545X17050054
3. Панков С. П. Физико-химические основы переработки растворов полимеров. М. : Химия, 1971. 362 с.
4. Ageev E. P., Matushkina N. N., Vikhoreva G. A., Pchelko O. M., Gal'braikh L. S., Gal'braikh L. S. Dependence of some structural and transport properties of chitosan films on the preparation conditions and the polymer characteristics // Polymer Science. Ser. A. 2000. Vol. 42, iss. 2. P. 236–241.
5. Udra S. A., Kazarin L. A., Mashchenko V. I., Gerasimov V. I. Kinetic and structural aspects of gelation in polyacrylonitrile-propylene carbonate system // Polymer Science. Ser. A. 2006. Vol. 48, iss. 10. P. 1105–1109. DOI: 10.1134/S0965545X06100129
6. Торнер П. В. Теоретические основы переработки полимеров. М. : Химия, 1977. 464 с.
7. Tkacheva N. I., Morozov S. V., Grigor'ev I. A., Mognonov D. M., Kolchanov N. A. Modification of Cellulose as a Promising Direction in the Design of New Materials // Polymer Science. Ser. B. 2013. Vol. 55, iss. 7–8. P. 409–429. DOI: 10.1134/S1560090413070063
8. Кувшинова С. А., Голубев А. Е., Бурмистров В. А., Койфман О. И. Современные подходы к химической модификации целлюлозы и ее производных // Рос. хим. журн. 2016. Т. 60, № 1. С. 69–84.
9. Drioli E., Giorno L. Encyclopedia of Membranes. Berlin : Springer, 2016. 2090 p.
10. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. Н. Поведение макромолекул полистирола в «загущенном» хорошем растворителе // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. С. 841–846.
11. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М. : Химия, 1977. 440 с.
12. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. N. Y. : Wiley, 1980. 672 p.
13. Dreval' V. E., Vasil'ev G. B., Litmanovich E. A., Kulichikhin V. G. Rheological properties of concentrated aqueous solutions of anionic and cationic polyelectrolyte mixtures // Polymer Science. Ser. A. 2008. Vol. 50, № 7. P. 751–756. DOI: 10.1134/S0965545X08070043
14. Bazunova M. V., Valiev D. R., Chernova V. V., Kulish E. I. Rheological properties of solutions of chitosan and its complexes with colloid particles of a silver iodide sol // Polymer Science. Ser. A. 2015. Vol. 57, iss. 5. P. 675–679. DOI: 10.1134/S0965545X15050041
15. Bazunova M. V., Shurshina A. S., Chernova V. V., Kulish E. I. A rheological study of molecular and supramolecular organization of chitosan succinamide in a mixed water–ethanol solvent // Russian Journal of Physical Chemistry. Ser. B. 2016. Vol. 10, iss. 6. P. 1014–1021. DOI: 10.1134/S1990793116060178

Образец для цитирования:

Чернова В. В., Котышов М. С., Лаздин Р. Ю., Кулиш Е. И. Изучение реологических свойств растворов натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 163–169. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-163-169>

Study of Rheological Properties of Sodium Salt Solutions of Carboxymethyl Cellulose

V. V. Chernova, M. S. Kotyashov, R. Yu. Lazdin, E. I. Kulish

Valentina V. Chernova, <https://orcid.org/0000-0002-3443-8911>, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, my_life82@mail.ru

Mikhail S. Kotyashov, Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov St., Ufa 450062, Russia, mkhlook@gmail.com

Roman Yu. Lazdin, Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa 450076, Russia, ejvq@bk.ru

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

Rheological characteristics of polymer solutions not only affect their processing, but can also influence on the structure and properties of products obtained from the solutions. This work is devoted to the study of rheological properties of sodium salt aqueous solutions of carboxymethyl cellulose in water. It is shown that the studied solutions are characterized by the presence of concentration area



of unstructured semi-separated solutions without network formation. It is established that the formation of a fluctuation network, accompanied by the change of the transfer mechanism from translation to reposition, as well as the appearance of a break on the curve of viscosity and energy of activation of viscous flow from concentration, occurs when the content of polymer in the solution exceeds 0.3 g/dl. The occurrence of Weissenberg effect and the transition of the system from a behavior characteristic of a viscous-elastic liquid to the one typical of elastic-viscous bodies are observed in solutions with the concentration more than 5 g/dl. The features of rheological behavior of sodium salt aqueous solutions of carboxymethyl cellulose revealed in this work should be taken into account when producing materials based on it.

Keywords: carboxymethyl cellulose, rheology, viscoelastic properties, structure formation.

Received: 02.12.2019 / Accepted: 26.12.2019 / Published: 01.06.2020

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

Acknowledgements: This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No.19-33-90093).

References

1. Tager A. A. *Physico-khimiya polimerov* [Physical Chemistry of Polymers]. Moscow, Nauchnyy mir Publ., 2007. 576 p. (in Russian).
2. Ilyin S. O., Makarova V. V., Anokhina T. S., Volkov A. V., Antonov S. V. Effect of coagulating agent viscosity on the kinetics of formation, morphology, and transport properties of cellulose nanofiltration membranes. *Polymer Science. Series A*, 2017, vol. 59, iss. 5, pp. 676–684. DOI: 10.1134/S0965545X17050054
3. Papkov S. P. *Physico-khimicheskie osnovy pererabotki polimerov* [Physical and chemical bases of polymer solution processing]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 362 p. (in Russian).
4. Ageev E. P., Matushkina N. N., Vikhoreva G. A., Pchelko O. M., Gal'braikh L. S. Dependence of some structural and transport properties of chitosan films on the preparation conditions and the polymer characteristics. *Polymer Science. Series A*, 2000, vol. 42, iss. 2, pp. 236–241.
5. Udra S. A., Kazarin L. A., Mashchenko V. I., Gerashimov V. I. Kinetic and structural aspects of gelation in polyacrylonitrile-propylene carbonate system. *Polymer Science. Series A*, 2006, vol. 48, iss. 10, pp. 1105–1109. DOI: 10.1134/S0965545X06100129
6. Torner R. V. *Teoreticheskie osnovy pererabotki polimerov* [Theoretical Bases of Polymer Processing]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 464 p. (in Russian).
7. Tkacheva N. I., Morozov S. V., Grigor'ev I. A., Mogonov D. M., Kolchanov N. A. Modification of Cellulose as a Promising Direction in the Design of New Materials. *Polymer Science. Series B*, 2013, vol. 55, iss. 7–8, pp. 409–429. DOI: 10.1134/S1560090413070063
8. Kuvshinova S. A., Golubev A. E., Burmistrov V. A., Koifman O. I. Modern approaches to chemical modification of cellulose and its derivatives. *Ros. Chem. J.*, 2016, vol. 60, iss. 1, pp. 69–84 (in Russian).
9. Drioli E., Giorno L. *Encyclopedia of Membranes*. Berlin, Springer, 2016. 2090 p.
10. Baranov V. G., Brestkin Yu. V., Agranova S. A., Pinkevich V. N. The behavior of polystyrene macromolecules in a “thickened” good solvent. *Polymer Science. Series B*, 1986, vol. 28, iss. 10, pp. 841–846 (in Russian).
11. Vinogradov G. V., Malkin A. Ya. *Reologiya polimerov* [Rheology of Polymers]. Moscow, Khimiya Publ., 1977. 440 p. (in Russian).
12. Ferry J. D. *Viscoelastic Propertis of Polymers*. New York, Wiley, 1980. 672 p.
13. Dreval' V. E., Vasil'ev G. B., Litmanovich E. A., Kulichikhin V. G. Rheological properties of concentrated aqueous solutions of anionic and cationic polyelectrolyte mixtures. *Polymer Science. Series A*, 2008, vol. 50, no. 7, pp. 751–756. DOI: 10.1134/S0965545X08070043
14. Bazunova M. V., Valiev D. R., Chernova V. V., Kulish E. I. Rheological properties of solutions of chitosan and its complexes with colloid particles of a silver iodide sol. *Polymer Science. Series A*, 2015, vol. 57, iss. 5, pp. 675–679. DOI: 10.1134/S0965545X15050041
15. Bazunova M. V., Shurshina A. S., Chernova V. V., Kulish E. I. A rheological study of molecular and supra-molecular organization of chitosan succinamide in a mixed water–ethanol solvent. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2016, vol. 10, iss. 6, pp. 1014–1021. DOI: 10.1134/S1990793116060178

Cite this article as:

Chernova V. V., Kotyashov M. S., Lazdin R. Yu., Kulish E. I. Study of Rheological Properties of Sodium Salt Solutions of Carboxymethyl Cellulose. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 163–169 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-163-169>



УДК 547.458:544

Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте

Т. С. Бабичева, А. Б. Шиповская

Бабичева Татьяна Сергеевна, аспирант 4-го года обучения Института химии, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Шиповская Анна Борисовна, доктор химических наук, заведующий кафедрой полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ» Института химии, начальник отдела высокомолекулярных соединений Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, shipovskayaab@yandex.ru

Методами капиллярной и ротационной вискозиметрии исследованы вязкостные свойства растворов хитозана молекулярной массы 700 и 200 кДа в 1.5%-ной гликолевой кислоте в широком диапазоне концентрации полимера и ионной силы среды. Построены концентрационные зависимости числа вязкости. Установлено влияние молекулярной массы хитозана и ионной силы среды, задаваемой введением NaCl, на гидродинамический объем макроцепей и проявление ими полиэлектролитных свойств. Определен размер полииона с практически полностью скомпенсированным зарядом. Проанализированы реограммы сдвиговой вязкости. Показано, что в зависимости от концентрации хитозана его растворы демонстрируют свойства ньютоновской, структурированной или псевдопластической жидкости. Найдена область концентраций, при которой происходит изменение механизма массопереноса и образуется флуктуационная сетка зацеплений макроцепей. Показано, что концентрация образования сетки зацеплений и эффективность ее лабильных узлов не зависит от молекулярной массы образца, однако увеличивается с повышением ионной силы раствора. Отмечено, что установленные особенности вискозиметрических свойств исследуемой полимерной системы обусловлены полиэлектролитной природой хитозана и изменением качества его растворяющей среды. Для формирования материалов целесообразно использовать растворы с концентрацией хитозана не менее 1.5–2.0 г/дл.

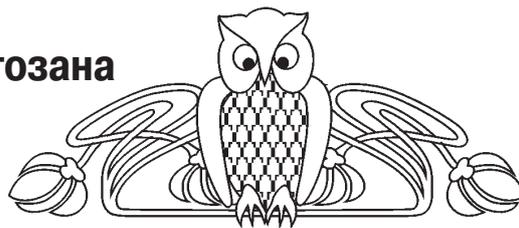
Ключевые слова: хитозан, вискозиметрия, реология, гидродинамический объем, флуктуационная сетка зацеплений.

Поступила в редакцию: 09.01.2020 / Принята: 20.01.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>

Как известно, хитозан является одним из перспективных полимеров для создания материалов медико-фармацевтического назначения. На его основе получают гидрогели, волокна, мембраны, капсулы, трансдермальные системы,



тканеинженерные конструкции, микротрубки – аналоги кровеносных сосудов и нервов [1–4]. Данные материалы формируют из растворов, в связи чем изучение вязкостных свойств хитозансодержащих систем представляет интерес не только с научной, но и практической точек зрения.

Поскольку хитозан растворяется лишь в кислых средах, гидродинамическое поведение его макромолекул во многом определяется протонированной формой полимера, типом используемой кислоты, ионной силой растворяющей среды, а также молекулярной массой образца [5–9]. Протонированные аминогруппы солевой формы хитозана проявляют свойства слабых оснований и обуславливают поведение данного полимера как слабого полиэлектролита [10]. Это приводит к некоторым особенностям вискозиметрических свойств растворов хитозана по сравнению с неионогенными полимерами.

Реологические характеристики водно-кислотных растворов хитозана при сдвиговой деформации в известной мере обусловлены концентрационным режимом вязкого течения [11–15]. По мере повышения концентрации полимера в растворе макромолекулярные клубки входят в зацепление и реограммы вязкости показывают течение неньютоновских жидкостей [11, 16]. При этом определяющим параметром перехода из режима разбавленных в режим концентрированных растворов является концентрация образования флуктуационной сетки зацеплений C^* . Концентрационный диапазон такого перехода может быть достаточно широким вследствие электростатического отталкивания полиионов, что является типичным для полиэлектролитных систем [17, 18]. Параметр C^* в совокупности с концентрационной и градиентной зависимостями вязкости η позволяет оценить особенности структурообразования растворов и прогнозировать условия формирования полимерного материала [11, 16]. Кроме того, учитывая ионогенную природу макроцепей хитозана, следует ожидать влияния на значение C^* ионной силы среды, задаваемой введением сильного электролита.

Таким образом, комплексное исследование вискозиметрических и реологических свойств



растворов хитозана в широком концентрационном диапазоне дает возможность не только оценить гидродинамические параметры макроцепей, но и степень структурирования полимерной системы.

Ранее нами разработаны способы формирования микротрубок хитозана из растворов данного полимера в гликолевой кислоте [3, 4]. Показана перспективность их использования в качестве биодеградируемых протезов, стентов и графтов в хирургии сердечно-сосудистых заболеваний. Однако свойства таких растворов изучены не были.

Цель работы – исследование вязкостных свойств растворов хитозана в гликолевой кислоте в широком диапазоне концентрации полимера и ионной силы среды.

Материалы и методы

Объектами исследования явились разбавленные и умеренно-концентрированные растворы хитозана концентрации $C = 0.025\text{--}4.5$ г/дл в гликолевой кислоте (ГК) без и с добавкой NaCl. Использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой $\bar{M}_\eta = 700$ и 200 кДа, степенью деацетилирования 80 мольн. % производства ЗАО «Биопрогресс» (РФ); 70%-ную ГК производства Sigma-Aldrich (Англия); NaCl х.ч. производства ЗАО «База №1 Химреактивов» (РФ); дистиллированную воду.

Растворы хитозана готовили растворением воздушно-сухой навески полимера в расчетном объеме 1.5%-ного водного раствора ГК при перемешивании на магнитной мешалке в течение ~2 (разбавленные) и 5–7 ч (умеренно-концентрированные). Последние дополнительно выдерживали 17–19 ч в условиях комнатной атмосферы для удаления пузырьков воздуха. Выбор данной концентрации ГК обусловлен ее применением для получения микротрубок хитозана [3, 4]. Поскольку водно-кислотные растворы хитозана характеризуются нестабильностью вязкостных показателей во времени, эксперименты проводили со свежеприготовленными растворами, время хранения которых не превышало 1 сут.

Гравиметрические измерения проводили на аналитических весах «Ohaus Discovery» (США), точность взвешивания ± 0.01 мг.

Ионную силу (I , моль/л) растворяющей среды регулировали введением NaCl и рассчитывали по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2,$$

где C_i – молярная концентрация отдельных ионов (моль/л); z_i – заряд иона.

Вискозиметрические исследования проводили в вискозиметре Оствальда с диаметром капилляра 0.56 мм при 25°C . Перед измерением растворы фильтровали через фильтр Шота № 160. Экспериментально определяли время истечения раствора (t) и растворителя (t_0), рассчитывали отношение вязкости (η/η_0) и число вязкости $(\eta-\eta_0)/\eta_0 \cdot C$. В случае наблюдения прямолинейной концентрационной зависимости числа вязкости предельное число вязкости $[\eta]$ определяли по уравнению Хаггинса, криволинейной – по уравнению Фуосса.

Реограммы вязкости $\lg \eta = f(\lg t)$ снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр H_1) в области напряжений сдвига $\lg \tau = 0.1\text{--}3.0$ [Па] при 25°C , время термостатирования составило 30 мин. Значения наибольшей ньютоновской вязкости η_{\max} концентрированных растворов, для которых область ньютоновского течения экспериментально не фиксируется, рассчитывали по модифицированной реологической модели Виноградова – Покровского с использованием программы wxMaxima [11]. Линии регрессии зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ проводили по методу наименьших квадратов.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе для исследования вязкостных свойств растворов хитозана в ГК использовали метод капиллярной вискозиметрии. Эксперименты проводили в области концентрации растворов полимера $C \leq 0.25$ г/дл, в которой (согласно предварительным измерениям на ротационном вискозиметре) проявляется ньютоновское течение, т.е. вязкость не зависит от напряжения сдвига. Динамическую вязкость определяли в условиях последовательного разбавления исходного раствора водным раствором 1.5%-ной ГК. Поскольку гидродинамическое поведение макромолекул хитозана в разбавленном растворе в определенной мере определяется его протонированной формой, варьировали ионную силу растворяющей среды введением низкомолекулярного электролита NaCl.

Как показали вискозиметрические измерения растворов хитозана в ГК с $I = 0.19$ моль/л, т.е. в отсутствие NaCl, концентрационная зависимость числа вязкости при разбавлении имеет нелинейный характер для обоих образцов полимера (рис. 1, а, кривые 1 и 2). Для растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа, в которых соотношение полимер : кислота практически эквимольное,

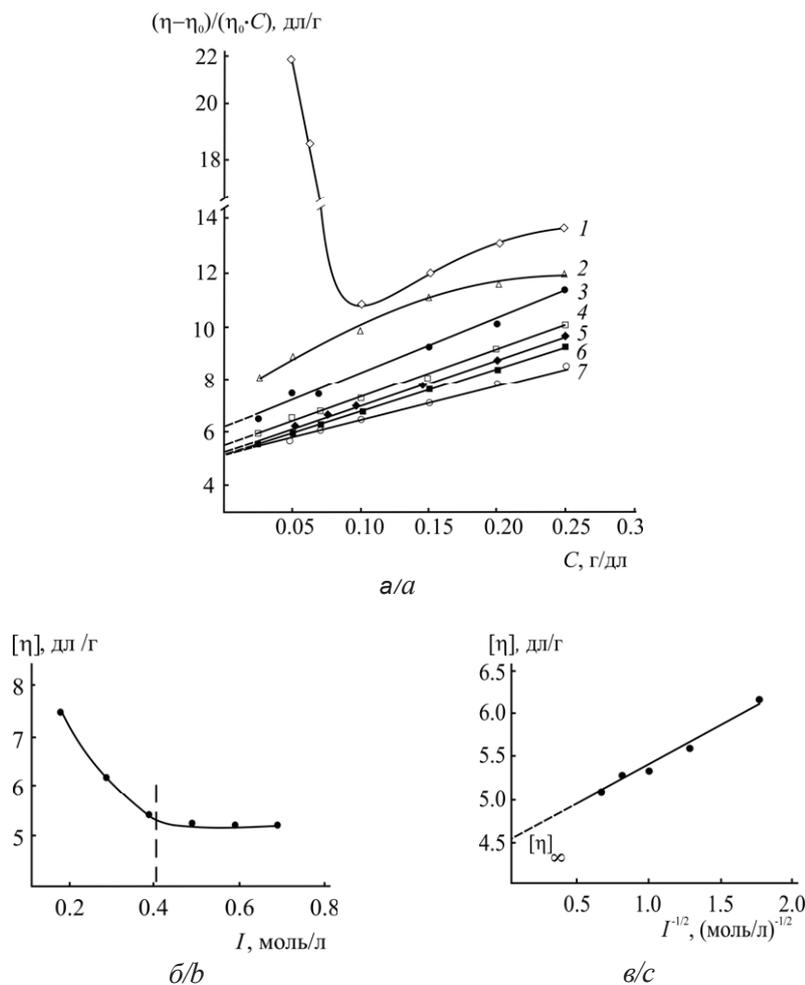


Рис. 1. Зависимости: а – числа вязкости растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 3–7) и 200 кДа (2) в 1.5% ГК при ионной силе среды (задаваемой введением NaCl) $I = 0.19$ (1, 2), 0.29 (3), 0.39 (4), 0.49 (5), 0.59 (6) и 0.69 моль/л (7) от концентрации полимера; б и в – предельного числа вязкости растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа в 1.5% ГК от ионной силы среды и от ее обратной величины

Fig. 1. Dependence of specific viscosity (a) of chitosan solutions with $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 3–7) and 200 kDa (2) in 1.5% GA with the NaCl-controlled ionic strength of the medium $I = 0.19$ (1, 2), 0.29 (3), 0.39 (4), 0.49 (5), 0.59 (6) and 0.69 mol/L (7) on the polymer concentration; b and c – dependence of intrinsic viscosity of chitosan solutions with $\bar{M}_\eta = 700$ kDa in 1.5% GA on the ionic strength of the medium and its inverse value

наблюдается так называемый «полиэлектrolитный эффект» – прогрессирующее увеличение числа вязкости при понижении C (см. рис. 1, кривая 1). В данном случае снижение концентрации полимера приводит к увеличению объема, в котором распределяются противоионы, благодаря чему возрастает взаимное отталкивание одноименных зарядов протонированных аминокрупп и поликатион разбухает. Нелинейность зависимости $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot C = f(C)$ растворов хитозана с $\bar{M}_\eta = 200$ кДа также обусловлена полиэлектrolитным набуханием полимера, но

с частично скомпенсированным зарядом (см. рис. 1, кривая 2). Вероятно, это обусловлено некоторым экранированием зарядов макроцепи свободными противоионами вследствие избытка ГК. Такое поведение аналогично поведению макромолекул хитозана в водных растворах органических кислот средней силы, например аспарагиновой [19]. Рассчитанное по уравнению Фуосса предельное число вязкости, определяющее гидродинамический объем макромолекулярного клубка, составило $[\eta] = 7.5$ дл/г для хитозана с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа и 6.6 дл/г – 200 кДа. Примеча-



тельно, что полученные значения существенно меньше предельного числа вязкости растворов хитозана той же и близкой \bar{M}_η не только в слабых аскорбиновой ($[\eta] \sim 21\text{--}26$ дл/г) и уксусной кислотах ($[\eta] \sim 12\text{--}19$ дл/г), но и сильной HCl ($[\eta] \sim 10$ дл/г) [5, 9, 20].

Повышение ионной силы среды посредством добавки низкомолекулярного электролита приводит к реализации прямолинейных зависимостей $(\eta - \eta_0)/\eta_0 \cdot C = f(C)$ растворов хитозана, пример приведен для образца с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа (см. рис. 1, а, прямые 3–7). Следовательно, размеры макромолекул не изменяются в процессе разбавления раствора. При этом с увеличением I предельное число вязкости закономерно уменьшается. Добавление NaCl экранирует положительные заряды молекул полимера, электростатическое отталкивание между ними ослабевает, что приводит к сжатию макромолекулярных клубков, уменьшению их эффективного объема и понижению $[\eta]$. Практически полная нейтрализация заряда поликатиона и, соответственно, подавление полиэлектролитного эффекта наблюдается при $I \sim 0.4$ моль/л (см. рис. 1, б).

Экстраполяция полученных значений $[\eta]$ на бесконечно большую ионную силу позволило определить $[\eta]_\infty \approx 4.6$ дл/г (см. рис. 1, в).

Данное значение предельного числа вязкости характеризует размер полииона с практически полностью скомпенсированным зарядом, т.е. отвечает состоянию макромолекул аналогичного неионогенного полимера. Следует отметить, что значение $[\eta]_\infty$ достаточно высокое, по сравнению, например, с эфирами целлюлозы и другими неионогенными полисахаридами [21, 22]. Тем не менее, оно является типичным для хитозансодержащих полимеров и обусловлено повышенной жесткостью их макроцепей [8, 9].

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют предположить, что макромолекулы хитозана в растворе ГК принимают форму рыхлого клубка сравнительно большого размера.

На следующем этапе оценивали градиентную зависимость вязкости растворов хитозана в ГК в условиях простой сдвиговой деформации методом ротационной вискозиметрии. Диапазон концентрации полимера был расширен до $C = 0.15\text{--}4.5$ г/дл.

На рис. 2, а представлены реограммы сдвиговой вязкости для некоторых из исследуемых растворов. Видно, что системы характеризуются относительно невысокими значениями η , что характерно для водно-кислотных растворов хитозана [11, 12, 14]. Вязкость растворов срав-

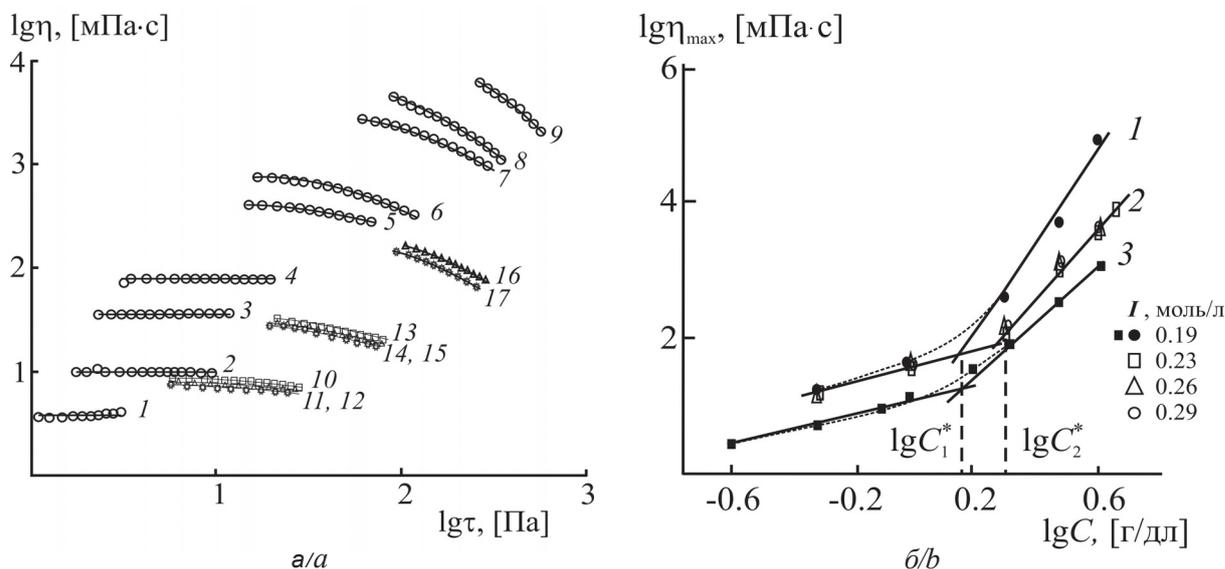


Рис. 2. Реограммы сдвиговой вязкости растворов хитозана (а) с $\bar{M}_\eta = 700$ кДа в 1.5% ГК с $C = 0.25$ (1), 0.5 (2, 10–12), 1.0 (3, 13–15), 1.5 (4), 2.0 (5, 16, 17), 2.5 (6), 3.5 (7), 4.0 (8) и 4.5 г/дл (9) без (1–9, $I = 0.19$ моль/л) и с добавкой NaCl (10–17; $I = 0.23$ (10, 13), 0.26 (11, 14, 16) и 0.29 моль/л (12, 15, 17)); концентрационная зависимость наибольшей ньютоновской вязкости растворов хитозана (б) с $\bar{M}_\eta = 700$ (1, 2) и 200 кДа (3) в 1.5% ГК без (1, 3) и с добавкой NaCl (2)



нительно небольшой концентрации ($C \leq 1.5$ г/дл) не зависит от напряжения сдвига и кривые течения описываются прямолинейными зависимостями $\lg \eta = f(\lg \tau)$ (см. рис. 2, прямые 1–4). С повышением концентрации полимера и, соответственно, понижением мольного соотношения полимер : кислота увеличивается η раствора и изменяется характер его течения. Например, для умеренно-концентрированных растворов ($C = 2.0$ и 2.5 г/дл) наблюдаются классические для растворов полимеров кривые течения с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (см. рис. 2, кривые 5 и 6). При $C \geq 3.5$ г/дл растворы показывают режим аномально вязкого течения (область структурной вязкости) и их η резко уменьшается с повышением τ во всей области $\lg \tau$ (см. рис. 2, кривые 7–9), что свойственно течению псевдопластических систем.

Варьирование ионной силы среды в диапазоне 0.23 – 0.29 моль/л практически не влияет на сдвиговую вязкость разбавленных растворов хитозана, однако понижает η умеренно-концентрированных (системы с $I > 0.29$ моль/л не исследовали, поскольку большие добавки NaCl вызывают фазовое разделение растворов высокой C). Кроме того, добавка соли существенно влияет на характер течения эквиполученных систем, особенно в области сравнительно больших концентраций полимера (см. рис. 2, а, кривые 10–17). Так, реограммы вязкости «ньютоновских» растворов $C \leq 1.0$ г/дл трансформируются в монотонно убывающую функцию $\lg \eta = f(\lg \tau)$. При этом максимальное уменьшение вязкости раствора при увеличении напряжения сдвига составляет ~ 8 – 18% (см. рис. 2, кривые 10–15). Псевдопластическое течение с падением $\lg \eta$ во всей области $\lg \tau$ реализуется уже при $C = 2.0$ г/дл (см. рис. 2, кривые 16 и 17). Столь существенное изменение реологических характеристик при небольшом изменении I (с 0.19 до 0.29 моль/л с добавкой NaCl) свидетельствует, что вискозиметрические свойства не только разбавленных растворов хитозана, но и сравнительно высоких концентраций в значительной степени определяются полиэлектролитной природой этого полимера.

Для выяснения характера структурообразования исследуемой полимерной системы построены концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости растворов хитозана разной \bar{M}_η и I (см. рис. 2, б). Все зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ имеют два прямолинейных участка, описываемые степенной формулой $\eta_{\max} \sim C^\alpha$, и достаточно протяженную

промежуточную криволинейную область, т.е. подчиняются классическим реологическим закономерностям растворов полиэлектролитов [17, 23, 24], в частности хитозана [11, 25]. При этом темп роста вязкости с увеличением C зависит от концентрационного диапазона полимерной системы и ионной силы среды.

Рассмотрим зависимости $\lg \eta_{\max} = f(\lg C)$ при $I = 0.19$ моль/л (см. рис. 2, б, кривые 1 и 3). На первом прямолинейном участке повышение вязкости растворов обоих образцов хитозана практически пропорционально повышению концентрации полимера в растворе и $\alpha = 1.1$, на втором – $\alpha = 6.2$ и 3.0 для образца с $\bar{M}_\eta = 700$ и 200 кДа соответственно. Как известно, изменение степенного показателя α обусловлено изменением механизма массопереноса при повышении C [11, 17, 23]. Согласно данным реологическим критериям, массоперенос в концентрационном режиме полуразбавленных растворов осуществляется посредством трансляционного перемещения заряженных клубков независимо друг от друга. Повышение концентрации полимера не только увеличивает локальное трение сегментов из-за контактов цепей, но и уменьшает количество противоионов, поскольку концентрация ГК не изменяется с повышением C . Течение концентрированных растворов протекает по рептационному механизму и возможность независимого движения макромолекул исчезает. Переход от одного механизма течения к другому происходит при критической концентрации $C_1^* \sim 1.5$ г/дл, начиная с которой формируется физическая сетка зацеплений флуктуационного характера, образованная взаимодействующими макроцепями. Независимость значения C_1^* от молекулярной массы хитозана соответствует теоретическим предсказаниям для растворов полиэлектролитов высокой \bar{M}_η [17].

Повышение ионной силы среды до $I = 0.23$ – 0.29 моль/л практически не влияет на наибольшую ньютоновскую вязкость разбавленных растворов ($\alpha \sim 1.1$), однако понижает η_{\max} растворов средних и высоких концентраций и, соответственно, показатель степени ее концентрационной зависимости до $\alpha = 4.2$ (см. рис. 2, б, кривая 2). Концентрация формирования флуктуационной сетки зацеплений при этом увеличивается до $C_2^* \sim 2.0$ г/дл. Полученные результаты несколько отличаются от работы [11], в которой установлена независимость C^* искусно-кислых растворов хитозана от ионной силы среды. Однако в данной работе I варьировали изменением концентрации слабой CH_3COOH , а



не введением сильного электролита. Вероятно, присутствие низкомолекулярной соли ухудшает термодинамическое качество растворяющей среды. Добавка NaCl частично нейтрализует электростатическое отталкивание протонированных аминогрупп хитозана, способствует сжатию клубков и снижению трения макромолекул. Это приводит к понижению вязкости при достижении некоторого критического значения концентрации полимера (по сравнению с эквипонцентрированными растворами без NaCl) и изменению механизма вязкого течения полимерной системы (см. рис. 2, а). Кроме того, дополнительным фактором понижения η_{\max} и α в области больших C , а также повышения C^* может явиться и изменение плотности межмолекулярных контактов макромолекул.

В совокупности обнаруженные особенности гидродинамических и реологических свойств еще раз подтверждают, что вискозиметрические свойства растворов хитозана в ГК определяются полиэлектролитной природой этого полимера, а в области относительно концентрированных систем еще и изменением качества растворяющей среды. Для формирования материалов целесообразно использовать растворы хитозана в ГК с концентрацией полимера не менее 1.5–2.0 г/дл.

Список литературы

1. Silva J. M., Rodrigues L. C., Silva S. S., Reis R. L., Duarte A. R. C. Engineered tubular structures based on chitosan for tissue engineering applications // J. of Biomaterial. Applications. 2018. Vol. 32, № 7. P. 841–852.
2. Campana-Filho S. P., Almeida Pinto L. A. de. Chitosan based materials and its applications // Bentham Science Publishers. 2017. Vol. 3. 345 p.
3. Babicheva T. S., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of the salting-out agent nature on the strength properties of chitosan microtubes // J. Nat. Sci. Sustainable Techn. (JNSST). 2015. Vol. 9, № 2. P. 285–295.
4. Gegel N. O., Shipovskaya A. B., Vdovykh L. S., Babicheva T. S. Preparation and Properties of 3D Chitosan Microtubes // J. of Soft Matt. 2014. Vol. 2014, Article ID 863096, 9 pages.
5. Фомина В. И., Солонина Н. А., Шиповская А. Б. Ионная агрегация макромолекул как причина кинетической (не) стабильности физико-химических свойств растворов хитозана // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 1. С. 22–38. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-22-38>
6. Costa C. N., Teixeira V. G., Delpech M. C., Souza J. V. S., Costa M. A. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride // Carbohydrate polymers. 2015. Vol. 133. P. 245–250.
7. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behaviour of chitosan // International Journal of Polymer Science. 2010. Vol. 2010, Article ID 939536, 7 p. DOI: 10.1155/2010/939536
8. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Viscoelastic properties of chitosan solutions : Effect of concentration and ionic strength // Journal of Food Engineering. 2006. Vol. 74, № 4. P. 500–515.
9. Колсанова Е. В., Орозалиев Э. Э., Шиповская А. Б. Вискозиметрические свойства растворов хитозана в уксусной кислоте и натрий-ацетатном буфере // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 2. С. 5–9.
10. Михайлов Г. П., Тучков С. В., Лазарев В. В., Кулиш Е. И. Комплексообразование хитозана с уксусной кислотой по данным фурье-спектроскопии комбинационного рассеяния света // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88, № 6. С. 973–978.
11. Шиповская А. Б., Абрамов А. Ю., Пышиноград Г. В., Aziz A. Реологические свойства воднокислотных растворов хитозана: эксперимент и расчеты вискозиметрических функций на основе мезоскопической модели // Инженерно-физический журнал. 2016. Т. 89, № 3. С. 632–642.
12. Бабунова М. В., Валиев Д. Р., Чернова В. В., Кулиш Е. И. Реологические свойства растворов хитозана и его комплексов с коллоидными частицами золя иодида серебра // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 2015. Т. 57, № 5. С. 475–475.
13. El-Hafian E. A., Elgannoudi E. S., Mainal A., Yahaya A. H. B. Characterization of chitosan in acetic acid : Rheological and thermal studies // Turkish Journal of Chemistry. 2010. Vol. 34, № 1. P. 47–56.
14. Федосеева Е. Н., Смирнова Л. А., Федосеев В. Б. Вязкостные свойства растворов хитозана и его реакционная способность // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н. И. Лобачевского. 2008. № 4. С. 59–64.
15. Hwang J. K., Shin H. H. Rheological properties of chitosan solutions // Korea-Australia Rheology Journal. 2000. Vol. 12, № 3–4. P. 175–179.
16. Klossner R. R., Queen H. A., Coughlin A. J., Krause W. E. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. // Biomacromolecules. 2008. Vol. 9, № 10. P. 2947–2953.
17. Орленева А. П., Королев Б. А., Литманович А. А., Захарова Ю. А., Касаикин В. А., Куличихин В. Г. Особенности реологического поведения водных растворов полидиметилдиаллиламмоний хлорида // Высокомолек. соед. Сер. А. 1998. Т. 40, № 7. С. 1179–1185.
18. Arvidson S. A., Rinehart B. T., Gadala-Maria F. Concentration regimes of solutions of levan polysaccharide from *Bacillus* sp. // Carbohydrate Polym. 2006. Vol. 65, № 2. P. 144–149.
19. Луговицкая Т. Н., Зудина И. В., Шиповская А. Б. Получение и свойства аспарагиновокислых растворов хитозана // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93, вып. 1. С. 90–99.
20. Малинкина О. Н., Гегель Н. О., Шиповская А. Б. Влияние изоформы аскорбиновой кислоты на гидродинамическое поведение макромолекул аскорбата хитозана



в водных растворах // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 152–164. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-152-164>

21. Шиповская А. Б., Щеголев С. Ю. Фазовый анализ и оптическая активность систем эфир целлюлозы – мезофазогенный растворитель. Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2014. 266 с.
22. Toğrul H., Arslan N. Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship // *Carbohydrate Polym.* 2003. Vol. 54, № 1. P. 63–71.
23. Литманович Е. А., Сядук Г. В., Лысенко Е. А., Зезин А. Б., Кабанов А. В., Кабанов В. А. Влияние концентраци-
- онного режима на реологические свойства полиметакрилата натрия и его комплексов с блок-сополимером полистирол-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом в водно-солевом растворе // *Высокомолек. соед. Сер. А.* 2006. Т. 48, № 9. С. 1682–1690.
24. Древалъ В. Е., Васильев Г. Б., Литманович Е. А., Куличихин В. Г. Реологические свойства концентрированных водных растворов смесей анионных и катионных полиэлектролитов // *Высокомолек. соед.* 2008. Т. 50, № 7. С. 1172–1179.
25. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan- β -glycerophosphate // *Carbohydrate polymers.* 2006. Vol. 63, № 4. P. 507–518.

Образец для цитирования:

Бабичева Т. С., Шиповская А. Б. Вязкостные свойства растворов хитозана в гликолевой кислоте // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 170–177. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>

Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Glycolic Acid

T. S. Babicheva, A. B. Shipovskaya

Tatiana S. Babicheva, <https://orcid.org/0000-0002-6655-8483>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, tatyana.babicheva.1993@mail.ru

Anna B. Shipovskaya, <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, ShipovskayaAB@yandex.ru

Viscosity properties of chitosan solutions with molecular weights of 700 and 200 kDa in 1.5% glycolic acid were studied in a wide range of polymer concentration and ionic strength of the medium by means of capillary and rotational viscometry. The concentration dependences of the specific viscosity were plotted. The influence of the molecular mass of chitosan and the NaCl-controlled ionic strength of the medium on the hydrodynamic volume of macrochains and their polyelectrolyte properties was established. The size of a polyion with an almost completely compensated charge was estimated. Shear viscosity rheograms were analyzed. It was shown that, depending on the concentration of chitosan, its solutions demonstrated the properties of Newtonian, structured or pseudoplastic fluids, respectively. The concentration range, at which the mass transfer mechanism changes and the fluctuation network of macrochains was formed, was determined. The concentration of the network formation and the efficiency of its labile nodes were shown not to depend on molecular weight of the sample, but rose with increasing the ionic strength of the solution. It was noted that the established features of viscometric properties of the studied polymeric system were due to the polyelectrolyte nature of chitosan and changes in the quality of its solvent medium. To form materials, it is advisable to use solutions with the chitosan concentration of at least 1.5–2.0 g/dl.

Keywords: chitosan, viscometry, rheology, hydrodynamic volume, fluctuation network of links.

Received: 09.01.2020 / Accepted: 20.01.2020 / Published: 01.06.2020

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

Reference

1. Silva J. M., Rodrigues L. C., Silva S. S., Reis R. L., Duarte A. R. C. Engineered tubular structures based on chitosan for tissue engineering applications. *J. of Biomaterial. Applications*, 2018, vol. 32, no. 7, pp. 841–852.
2. Campana-Filho S. P., Almeida Pinto de L. A. Chitosan based materials and its applications. *Bentham Science Publishers*, 2017, vol. 3. 345 p.
3. Babicheva T. S., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of the salting-out agent nature on the strength properties of chitosan microtubes. *J. Nat. Sci. Sustainable Techn. (JNSST)*, 2015, vol. 9, no. 2, pp. 285–295.
4. Gegel N. O., Shipovskaya A. B., Vdovykh L. S., Babicheva T. S. Preparation and Properties of 3D Chitosan Microtubes. *J. of Soft Matt*, 2014, vol. 2014, Article ID 863096, 9 pages.
5. Fomina V. I., Solonina N. A., Shipovskaya A. B. Ionic Aggregation of Macromolecules as the Cause of the Kinetic (Non)Stability of Physicochemical Properties of Chitosan Solutions. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 1, pp. 22–38 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-1-22-38>
6. Costa C. N., Teixeira V. G., Delpech M. C., Souza J. V. S., Costa M. A. Viscometric study of chitosan solutions in acetic acid/sodium acetate and acetic acid/sodium chloride. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 133, pp. 245–250.
7. Chattopadhyay D. P., Inamdar M. S. Aqueous behaviour of chitosan. *International Journal of Polymer Science*, 2010, vol. 2010, Article ID 939536, 7 pages. DOI: [10.1155/2010/939536](https://doi.org/10.1155/2010/939536)
8. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Viscoelastic properties of chitosan solutions: Effect of concentration and ionic strength. *Journal of Food Engineering*, 2006, vol. 74, no. 4, pp. 500–515.
9. Kolsanova E. V., Orozaliev E. E., Shipovskaya A. B. Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Acetic Acid



- and Sodium Acetate Buffer. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2014, vol. 14, iss. 2, pp. 5–9 (in Russian).
10. Mikhailov G. P., Tuchkov S. V., Lazarev V. V., Kulish E. I. Complexation of chitosan with acetic acid according to Fourier transform Raman spectroscopy data. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2014, vol. 88, no. 6, pp. 936–941 (in Russian).
 11. Shipovskaya A. B., Abramov A. Y., Pyshnograï G. V., Aziz A.J.H.N. Rheological Properties of Aqueous Acid Solutions of Chitosan: Experiment and Calculations of the Viscometric Functions on the Basis of a Mesoscopic Model. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2016, vol. 89, no. 3, pp. 642–651 (in Russian).
 12. Bazunova M. V., Valiev D. R., Chernova V. V., Kulish E. I. Rheological properties of solutions of chitosan and its complexes with colloid particles of a silver iodide sol. *Polymer Science. Series A*, 2015, vol. 57, no. 5, pp. 675–679 (in Russian).
 13. El-Hafian E. A., Elgannoudi E. S., Mainal A., Yahaya A. H. B. Characterization of chitosan in acetic acid: Rheological and thermal studies. *Turkish Journal of Chemistry*, 2010, vol. 34, no. 1, pp. 47–56.
 14. Fedoseeva E. N., Smirnova L. A., Fedoseev V. B. Viscous properties of chitosan solutions and its reactivity. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University. N. I. Lobachevsky*, 2008, no. 4, pp. 59–64 (in Russian).
 15. Hwang J. K., Shin H. H. Rheological properties of chitosan solutions. *Korea-Australia Rheology Journal*, 2000, vol. 12, no. 3–4, pp. 175–179.
 16. Klossner R. R., Queen H. A., Coughlin A. J., Krause W. E. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. *Biomacromolecules*, 2008, vol. 9, no. 10, pp. 2947–2953.
 17. Orleneva A. P., Korolev B. A., Zakharova Yu. A., Kasai-kin V. A., Litmanovich A. A., Kulichikhin V. G. Features of rheological behavior of aqueous solutions of poly(N,N-dimethyldiallylammonium chloride). *Polymer Science. Series A*, 1998, vol. 40, no. 7, pp. 740–745 (in Russian).
 18. Arvidson S. A., Rinehart B. T., Gadala-Maria F. Concentration regimes of solutions of levan polysaccharide from *Bacillus* sp. *Carbohydrate Polym.*, 2006, vol. 65, no. 2, pp. 144–149.
 19. Lugovitskaya T. N., Zudina I. V., Shipovskaya A. B. Obtaining and properties of aspartic acid solutions of chitosan. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2020, vol. 93, iss. 1, pp. 90–99 (in Russian).
 20. Malinkina O. N., Gegel N. O., Shipovskaya A. B. Influence of Ascorbic Acid Isoforms on the Hydrodynamic Behavior of Chitosan Ascorbate Macromolecules in Aqueous Solution. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 152–164 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-152-164>
 21. Shipovskaya A. B., Schegolev S. Yu. *Fazovyy analiz i opticheskaya aktivnost' sistem efir tsellyulozy – mezofazogennyi rastvoritel'* [Phase analysis and optical activity of cellulose ether systems – a mesophasogenic solvent]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2014. 266 p. (in Russian).
 22. Toğrul H., Arslan N. Flow properties of sugar beet pulp cellulose and intrinsic viscosity–molecular weight relationship. *Carbohydrate Polym.*, 2003, vol. 54, no. 1, pp. 63–71.
 23. Litmanovich E. A., Syaduk G. V., Lysenko E. A., Zezin A. B., Kabanov A. V., Kabanov V. A. Effect of concentration regime on rheological properties of sodium polymethacrylate and its complexes with polystyrene-poly(N-ethyl-4-vinylpyridinium bromide) block copolymer in aqueous salt solution. *Polymer Science. Series A*, 2006, vol. 48, no. 9, pp. 997–1003 (in Russian).
 24. Dreval' V. E., Vasil'Ev G. B., Kulichikhin V. G., Litmanovich E. A. Rheological properties of concentrated aqueous solutions of anionic and cationic polyelectrolyte mixtures. *Polymer Science. Series A*, 2008, vol. 50, no. 7, pp. 751–756 (in Russian).
 25. Cho J., Heuzey M. C., Bégin A., Carreau P. J. Effect of urea on solution behavior and heat-induced gelation of chitosan-β-glycerophosphate. *Carbohydrate polymers*, 2006, vol. 63, no. 4, pp. 507–518.

Cite this article as:

Babicheva T. S., Shipovskaya A. B. Viscosity Properties of Chitosan Solutions in Glycolic Acid. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 170–177 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-170-177>



УДК 66.095.26–922.3:[(678.046.54+678.552):(678.744.322+678.745.842)]”2010/2019”

Регулирование физико-химических свойств акриловых сополимеров привитой полимеризацией на целлюлозу и крахмал



Т. А. Байбурдов, С. Л. Шмаков

Байбурдов Тельман Андреевич, кандидат химических наук, директор ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ», 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 2010–2019 гг., посвященной привитой полимеризации акриловых мономеров (на примере акриловой кислоты и акриламида) на целлюлозу и крахмал в целях получения новых материалов с ценными свойствами. Установлено, что для прививки на целлюлозу и крахмал используется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия или аммония, нитрат церия–аммония, реактив Фентона, использовались также ультразвук, микроволны и УФ-излучение. Для получения геля использовали сшивающий агент – N,N' -метиленабисакриламид. В качестве субстрата применялось разнообразное целлюлозное сырье (в том числе наночастицы и нановискеры), крахмал из разных растений, для функционализации вносились добавки. Оценена перспективность применения продуктов привитой сополимеризации в качестве сорбентов (в том числе ионов тяжелых металлов), водопоглотителей и флокулянтов.

Ключевые слова: привитой полимер, привитая полимеризация, крахмал, целлюлоза, акриловые мономеры, акрилонитрил, акриловая кислота.

Поступила в редакцию: 21.01.2020 / Принята: 04.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>

Разработка материалов из возобновляемых ресурсов актуальна вследствие истощения запасов полезных ископаемых [1]. Для этого широко используются целлюлоза и крахмал – распространенные, биоразлагаемые и недорогие природные полимеры. Однако области их применения как материалов ограничиваются недостатком тех или иных свойств, в том числе физико-химических, которые присущи синтетическим полимерам.

Перспективным способом придавать природным полимерам полезные физико-химические свойства является прививка на их основные цепи боковых цепочек синтетических полимеров, например акриловых. В настоящем обзоре рассматриваются акриловая кислота и акриламид.

1. Прививка полиакриловой кислоты на целлюлозу

Для прививки на целлюлозу полиакриловой кислоты (ПАК), как правило, используется радикальная сополимеризация, в которой инициатором является персульфат калия (ПСК) или аммония (ПСА), а сшивающим агентом (при получении геля) – N,N' -метиленабисакриламид (МБА). Как субстрат применялось разнообразное целлюлозное сырье.

Авторам статьи [2] удалось провести данный процесс гомогенно, в водном растворе (субстрат – целлюлоза из отходов льняной пряжи). Максимальное водопоглощение полученного композита составляло 875 г/г для воды, 490 г/г для природной дождевой воды и 90 г/г для 0,9% водного раствора NaCl, что позволило считать его недорогим и экологичным суперсорбентом. Он также имел хорошие влагоудерживающие и солеустойчивые свойства.

Методика: 1 г измельченной целлюлозы из льняной пряжи добавляли к 25 г водного раствора 7% NaOH/12% мочевины. Смесь охлаждали до -12°C и перемешивали 5 мин до получения прозрачного клейкого раствора. Его помещали в четырехгорлую колбу на 250 мл с магнитной мешалкой, обратным холодильником и азотной линией. Реактор погружали в водяную баню при 70°C и барботировали азот в течение 30 мин, затем добавляли водный раствор ПСА. После 15 мин перемешивания к смеси добавляли смесь акриловой кислоты (АК), акриламида (АА), МБА и воды, выдерживали при 70°C в течение 2 ч. Полученный гель несколько раз промывали водой и выливали в этанол. После экстракции гомополимера ацетоном в течение 24 ч при комнатной температуре гель разрезали на мелкие кусочки и сушили при 70°C до постоянного веса.

В то время как зачастую используются дешевые виды целлюлозного сырья, авторы [3] брали



нанофибриллы целлюлозы (НФЦ) и синтезировали нанокомпозитные гидрогели прививкой ПАК–ПАА (полиакриламид) в водной суспензии с 10% НФЦ. Полученный гидрогель имел прочность и максимальную деформацию примерно в 13 и 2 раза соответственно выше, чем у чистого гидрогеля. Прививка полимеров на поверхность НФЦ способствовала увеличению эффективной плотности сшивок и улучшала межфазную адгезию между цепями полимера и НФЦ. Добавление НФЦ также усилило способность гидрогеля удерживать воду.

Методика: АК нейтрализовали 0,1 М раствором NaOH и смешивали с АА и МБА (АК/АА/МБА = 25/72/3 мольн.) до получения прозрачного раствора. Последний смешивали с гелем НФЦ (3–10% отн. массы мономеров) и 10 мг ПСК в 1 мл воды, и смесь продували газообразным азотом в течение 5 мин при 5°C. Пробирки закрывали крышками и помещали в водяную баню при 60°C на 24 ч. Полученные гидрогели разрезали на диски длиной 10 мм и погружали в раствор этанол–вода (50:50 об) для полного удаления непрореагировавших мономеров. После чего сушили при 40°C до постоянного веса.

В работе [4] синтезировали композитные гидрогели прививкой ПАК на целлюлозу из кожуры ананаса с добавлением каолина или сепии (для улучшения термостабильности гидрогелей) в ионной жидкости. Максимальная адсорбционная емкость по метиленовому синему достигала 154 мг/г при содержании каолина 10% и 142 мг/г при содержании сепии 20%.

Методика: 0,2 г целлюлозы из кожуры ананаса смешивали с 8 г хлорида 1-бутил-3-метилимидазолия и перемешивали при 90° С в течение 5 ч в атмосфере азота до полного растворения. После охлаждения до 60°C добавляли ПСА и выдерживали при данной температуре в течение 15 мин. К раствору добавляли смесь АК (степень нейтрализации 85%) и МБА. Реакцию проводили при 70° С в течение 3 ч при перемешивании в атмосфере азота. Затем в смесь вводили каолин (до 0,8 г) и сепию (до 0,12 г) в течение 2 ч при перемешивании до образования гомогенного продукта. После охлаждения до комнатной температуры полученную смесь медленно погружали в воду для удаления водорастворимого олигомера, несшитого полимера и непрореагировавшего мономера. Гидрогели сушили в вакуум-сублимационной сушилке при -50°C в течение 36 ч.

В ряде случаев ставилась цель получения сорбента для удаления ионов тяжелых металлов из воды. На целлюлозу из кукурузных початков прививали АК и АА [5]. Максимальная эффектив-

ность прививки составляла 89%, адсорбционная емкость при удалении ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} из водного раствора находилась в диапазоне 8–12 мг/г, эффективность удаления ионов – 52–99%.

Методика: из отходов кукурузных початков выделяли целлюлозу обработкой раствором 7% NaOH/12% мочевины, затем диспергировали в воде с мономером (АК или АА) при непрерывном перемешивании (300 об/мин) в атмосфере азота и нагревали до температуры 50–80°C. Затем в смесь по каплям добавляли МБА и ПСА. После завершения реакции гомополимер экстрагировали водой.

Авторы [6] задались другим списком удаляемых ионов – Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} , и применили фульват калия (ФК) для получения взаимопроникающих сетчатых структур. Привитая полимеризация гидрофильных мономеров, таких как АК, на целлюлозу в присутствии сшивающего агента и производного фульвокислоты приводит к получению взаимопроникающих сеток с повышенной химической активностью. Привитой сополимер АК на целлюлозно-фульватном гибриде преимущественно сорбировал Pb^{2+} в течение 5 мин при pH 5, эффективность удаления достигала ~95%.

Методика: в трехгорлой колбе с мешалкой, конденсатором, азотной линией и термометром диспергировали 5 г целлюлозы в 25 мл воды, и температуру повышали до 70° С с продувкой азотом. К суспензии добавляли раствор ПСК, а через 15 мин – смесь АК, МБА и ФК. Полимеризацию проводили в течение 180 мин при 70°C. Продукт промывали метанолом с последующей сушкой при 70° С до постоянного веса. Сухой продукт измельчали в мелкий порошок и диспергировали в воде при 40° С в течение суток. Привитой сополимер отделяли фильтрованием, многократно промывали водой и метанолом и сушили.

В работе [7] осуществляли привитую полимеризацию АК на порошок целлюлозы, что позволило сформировать химически активную взаимопроникающую сетчатую структуру. Широкое варьирование степени набухания в зависимости от pH подтвердило включение ФК в структуру сетки. Полученные абсорбенты показали хорошее водопоглощение как из воды, так и из солевых растворов. Их можно применять в качестве подложки для удобрений с контролируемым высвобождением в почве.

Методика: 5 г целлюлозы (25% от АК) суспендировали в 30 мл воды и переносили в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, азотной линией и термометром. Нагревали до 70°C в течение 30 мин и продували азот в течение 15 мин. Добавляли ПСК (1% от АК в



10 мл воды). 15 мин спустя приливали раствор с 20 г частично нейтрализованной АК, сшивающим агентом МБА (1% от АК) и фульватом калия (до 10 % от АК). Водяную баню выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Полученный продукт обезвоживали метанолом и сушили при 70°C до постоянного веса. 1 г высушенного неочищенного продукта измельчали в порошок и перемешивали в воде при комнатной температуре в течение 24 ч, смесь фильтровали. Привитой сополимер несколько раз промывали водой и дегидратировали метанолом, сушили при 65°C.

2. Прививка полиакриламида на целлюлозу

Когда на целлюлозу прививают полиакриламид (ПАА), особой популярностью пользуются наноформы этого полисахарида, а методы иницирования более разнообразны, чем в случае ПАК.

В работе [8] ПАА прививали на нановискеры целлюлозы (НВЦ), полученные сернокислотным гидролизом хлопка. Максимальный процент прививки (12,77%) соответствовал мольному отношению АА/НВЦ 3, ПСК/НВЦ 0,15, температура реакции составляла 70°C, продолжительность реакции – 60 мин.

Методика: 100 г 2% водной суспензии НВЦ помещали в четырехгорлую колбу, нагревали и перемешивали. Когда температура повышалась до определенного значения, к суспензии добавляли ПСК. Перемешивание продолжали 10 мин, после чего по каплям приливали АА. После выдержки систему разбавляли водой и промывали с центрифугированием, по меньшей мере, трижды. Продукт очищали диализом в течение двух недель в контейнере объемом 1 л, меняя воду два раза в день. Наконец, смесь подвергали ультразвуковому диспергированию в течение 20 мин для получения стабильной суспензии.

Мягкие условия прививки достигаются при использовании ультразвука [9]. ПАА прививали к нанофибриллированной целлюлозе (НФЦ) с варьированием концентраций инициатора и мономера. Ультразвук оказывал сильное влияние на степень прививки. Оценка характеристической вязкости сополимеров НФЦ-прив-ПАА, исходного гомополимера (НФЦ) и ПАА в 0,1 М растворе триэтилендиамина показало, что прививка ПАА на НФЦ сильно влияет на гидродинамические характеристики привитых сополимеров.

Методика: 10 г геля НФЦ, содержащего 95% воды, разбавляли 10 мл воды в трехгорлой колбе на 100 мл и перемешивали в течение 30 мин. Добавляли твердый ПСК и перемешивали в течение 15 мин. Затем в колбу через резиновую перегородку погружали ультразвуковой зонд (250 Вт) и продували азотом в течение 20 мин. Во

время сонификации (40 кГц, 15 мин) температуру реакционной смеси повышали до 70°C нагревом на масляной бане и постепенно добавляли АА в 10 мл воды в течение 15 мин до гелеобразования. Гелеобразную массу выливали в избыток ацетона, осадок собирали и сушили в сушильном шкафу при 70°C в течение 12 ч. Продукт измельчали и очищали экстракцией растворителем в аппарате Сокслета с использованием ДМФА и уксусной кислоты (1:1 об.) в течение 12 ч. После промывки сополимер трижды центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин с этанолом и, наконец, трижды с водой, привитую НФЦ сушили в вакуумной печи при 70°C в течение 24 ч.

Ультразвуковую обработку использовали также для создания гидрогелей с двойной сеткой (ДС-гидрогелей) «регенерированная целлюлоза/полиакриламид» (РЦ/ПАА) [10], состоящих из целлюлозы, сшитой эпихлоргидрином (ЭХГ), и химически сшитого ПАА. Они обладают повышенной прочностью, свойством восстановления формы, высоким рассеянием энергии, пониженным равновесным содержанием воды и низким равновесным коэффициентом набухания (КН). Прочность на сжатие и модуль гидрогеля РЦ/ПАА примерно в 4,3 и 11,5 раз выше, чем у гидрогеля РЦ соответственно. Увеличение мольного отношения ЭХГ:глюкозаминное звено (ГЗ) приводит к росту КН и снижению механической прочности гидрогелей. Более высокое содержание ПАА приводит к более плотно сшитым сеткам, снижению КН и повышению механической прочности гидрогелей.

Методика: гидрогели РЦ погружали в раствор АА и оставляли набухать в течение 7 сут. После удаления раствора с поверхности гидрогелей РЦ фильтровальной бумагой производили УФ-облучение (365 нм) в течение 8 мин. При этом образовывалась вторая сетка (ПАА) в присутствии первой сетки (РЦ), и получались ДС-гидрогели РЦ/ПАА.

Ультразвук также усиливал иницирование ионами церия. Статья [11] описывает прочные самовосстанавливающиеся нанокompозитные гидрогели, армированные нанокристаллами целлюлозы (НКЦ) с модифицированной поверхностью. Сначала синтезировали привитые полиакриламидом нанокристаллы целлюлозы НКЦ-прив-ПАА поверхностно-привитой полимеризацией АА на НКЦ, а затем их включали в сетки химически сшитой ПАК для получения двойных сшитых нанокompозитных гидрогелей. Последние уменьшали степень набухания при увеличении содержания НКЦ-прив-ПАА. Механические свойства нанокompозитных гидрогелей были значительно



выше по сравнению с гидрогелем ПАК и самовосстанавливались после сильной деформации.

Методика: НКЦ получали сернокислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). 7 г МКЦ смешивали с 100 мл 64% H_2SO_4 и перемешивали при 45°C в течение 1,5 ч. Продукт выливали в воду, чтобы погасить гидролиз. Полученную суспензию центрифугировали, супернатант удаляли. Остаток подвергали диализу до pH 7 и определяли содержание твердого вещества. Далее проводили иницированную ионами церия поверхностно-привитую полимеризацию АА на НКЦ. Разбавлением получали 100 мл 1% водной суспензии НКЦ и обрабатывали ультразвуком. Смесь переносили в трехгорлую колбу, доводили pH до 2 азотной кислотой, продували азотом в течение 30 мин при перемешивании и нагревали до 45°C. Добавляли 0,33 г НЦА, после перемешивания в течение 10 мин добавляли 2 г АА. Смесь перемешивали в течение 4 ч при 45°C в атмосфере азота. После реакции продукт помещали в диализный мешок (отсечка веществ с $MM < 100$ кДа) и подвергали диализу при комнатной температуре в течение 5 сут. Получали водную суспензию НКЦ-прив-ПАА для приготовления нанокомпозитных гидрогелей.

Для стимуляции иницирования применяли также микроволновое облучение [12] – МКЦ модифицировали акриламидом. Частицы модифицированной акриламидом МКЦ (МКЦ-ПАА) затем диспергировали в водном растворе мономера *N,N*-диметилакриламида (ДМАА) и полимеризовали для получения композитного гидрогеля на основе поли-*N,N'*-диметилакриламида (ПДМАА). При добавлении частиц МКЦ-ПАА в композитный гидрогель его механические свойства значительно улучшались. Равномерно распределенные частицы служат физическим сшивающим агентом для соединения соседних полимерных цепей с упрочнением гидрогеля. Однако чрезмерное содержание (более 5,6%) МКЦ-ПАА приводит к агрегации этих частиц и разрушению однородной микроструктуры композитного гидрогеля, снижая эффект усиления. МКЦ-ПАА хорошо диспергируется в водных средах и применим для упрочнения гидрогелей.

Нашел применение для прививания ПАА и такой современный метод полимеризации, как RAFT [13, 14]. В первой работе ПАА прививали на НКЦ с использованием водорастворимых агентов макроРАФТ. Однако только амфифильные агенты макроРАФТ увеличивали количество привитого ПАА в модифицированных НКЦ, а гидрофильный агент макроРАФТ препятствовал росту полимерных цепей на них. Изучение структуры

продуктов выявило, что амфифильные агенты макроРАФТ вовлекались в реакцию прививки посредством эффективного переноса цепи.

Во второй статье синтезировали НКЦ, привитые ПАА и поли-*N,N*-диметилакриламидом. Наночастицы целлюлозы, привитые поли-*N,N*-диметилакриламидом, показали лучшую эффективность флокуляции суспензии каолина, чем привитые просто ПАА.

Методика: агент RAFT смешивали с суспензией НКЦ при комнатной температуре и оставляли на ночь. После 15-минутной продувки азотом в смесь добавляли свежеприготовленный раствор НЦА/ HNO_3 , через 5 мин добавляли очищенный ДМАА. Когда реакция завершалась, смесь центрифугировали и многократно промывали водой, смесью этанол-вода (80:20), затем снова водой. Проводили диализ в течение одной недели.

3. Прививка акриловой кислоты на крахмал

Для такой сополимеризации одинаково часто применялись персульфатный и цериевый инициаторы. Церий образует с гидроксильными группами глюкозных колец комплекс, последующее диспропорционирование которого приводит к образованию радикальных центров в макромолекуле крахмала, иницирующих полимеризацию ненасыщенных мономеров. Другие инициаторы свободных радикалов, такие как персульфаты и редокс-пары (реагент Фентона), отрывают водород для образования радикальных центров в макромолекуле крахмала и часто дают значительное количество непривитого гомополимера.

В статье [15] получали гидрогели Кр-прив-ПАК/ГН с гуматом натрия (ГН), предназначенные для адсорбции Cu^{2+} из водного раствора. Добавление 5% ГН в полимерные сетки Кр-прив-ПАК улучшало не только начальную скорость адсорбции и адсорбционную емкость по Cu^{2+} , но и регенерацию сорбента.

Методика: 1,44 г крахмала в 30 мл воды помещали в четырехгорлую колбу на 250 мл с мешалкой, холодильником, термометром и азотной линией. Суспензию желатинизировали при 95°C в течение 30 мин и охлаждали до 60°C, после чего добавляли 0,05 г ПСА. Через 15 мин в колбу по каплям добавляли смесь, содержащую 10 мл воды, 10 г АК с 60% степенью нейтрализации, 0,01 г МБА и заданное количество ГН. Реакцию проводили при 70°C в течение 3 ч, полученный продукт окунали в 400 мл спирта и сушили при 70°C до постоянного веса.

Для той же цели предназначали синтезируемый материал авторы [16], прививая АК на кукурузный крахмал. Максимальное влагоудержание полученного сополимера составило



96,6 г/г. Сополлимер диспергировали в водном растворе с ионами Cu^{2+} с образованием комплекса полимер–ионы меди. В присутствии NaCl его наивысшая сорбционная емкость составляла 2,56 ммоль ионов меди/г привитого крахмала, и удалялось 85,3% ионов меди.

Методика: реакцию проводили в четырехгорлой колбе на 250 мл с мешалкой, погруженной в водяную баню с термостатом. В колбу продували азот. Готовили желатинизировали крахмал, смешивая его (~6–8 г) со 100 мл воды и выдерживая при 100°C в течение 1 ч при перемешивании. Затем реакционную систему охлаждали до 35°C и добавляли 0,3 г ПСК. Через 15 мин в систему добавляли 12–36 г АК и 0,01 г МБА, реакцию продолжали в течение 3 ч. Затем в систему добавляли 10% раствор NaOH до pH 7. Продукт осаждали в избытке метанола, а затем четырежды промывали этанолом и водой для удаления гомополимера. Наконец, гель сушили в вакуумной печи при 90°C до постоянного веса.

В работе [17] синтезировали гидрогель крахмала с привитыми АК и АА методом полимеризации в водном растворе. 3 г картофельного крахмала, 18 мл воды и 0,9 г 40% раствора NaOH помещали в трехгорлую круглодонную колбу и перемешивали при 40°C до прозрачности. Добавляли 18 г АК, нейтрализованной 35 г 20% раствора NaOH , вместе с 2 г АА, 0,03 г ПСК и 0,045 г МБА при пропускании азота, и перемешивали в течение получаса, затем температуру повышали до 50°C . Перемешивание останавливали, когда раствор достигал определенной вязкости. Продукты промывали этанолом и водой, сушили при комнатной температуре.

Теперь рассмотрим инициирование церием. В статье [18] изучали кинетику привитой полимеризации АК на крахмал тапиоки гравиметрическим методом. Для скорости привитой сополимеризации получили выражение $k \cdot [\text{АК}]^{1.02} [\text{НЦА}]^{0.478} [\text{крахмал}]^{0.543}$. Энергия активации в диапазоне температур $30\text{--}40^\circ\text{C}$ составила 41 кДж/моль.

Другая инициаторная редокс-система (НЦА – перманганат калия) была выбрана в статье [19] для привитой сополимеризации АК на кукурузный крахмал. СЭМ показала, что поверхность привитого крахмала становилась более шероховатой по сравнению с непривитым крахмалом, что указывает на высокую плотность прививки. На ИК-спектре был характерный пик в области $1722,28\text{ см}^{-1}$, связанный со смещением положения группы $\text{C}=\text{O}$.

Методика: 2 г крахмала растворяли в 50 мл воды и перемешивали в атмосфере азота при

70°C в течение 2 ч до образования суспензии, затем в реакционную колбу добавляли АК и непрерывно перемешивали в течение часа. В 15 мл воды растворяли редокс-инициатор и добавляли по каплям в течение 5 мин, общий объем довели до 80 мл водой и выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Реакцию останавливали добавлением к реакционной смеси 2 мл 5% раствора хинола. Смесь выливали в избыток метанола при перемешивании, осадок промывали этанолом, а гомополимер удаляли исчерпывающей экстракцией по Сокслету с бензолом в течение 12 ч. Сополлимер Кр-прив-ПАК затем сушили в вакууме при 60°C и измельчали.

Другой инициаторной системой является редокс-система $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (реактив Фентона), использовавшийся в ряде работ Witono с сопр. В первой из них [20] проводили привитую сополимеризацию АК на крахмал маниоки. Значимое влияние на эффективность и процент прививки оказывали только температура, концентрация крахмала и весовое отношение крахмал–мономер. Умеренная температура реакции (40°C) и высокая концентрация крахмала (10%) обеспечивали высокие значения эффективности и процента прививки, а низкое отношение крахмала к мономеру способствовало росту процента прививки, но снижало ее эффективность. Лучшие результаты получались при термической желатинизации, без добавления NaOH . Высокая концентрация сульфата железа–аммония (СЖА) (0,01 М) незначительно влияла на процент прививки.

Методика: реакцию проводили в однолитровом изотермическом реакторе периодического действия с верхней мешалкой и шестилопастной турбинной крыльчаткой. Реактор окружала водяная рубашка для контроля температуры реакции. В реактор загружали крахмал маниоки (5 или 10% крахмала в 500 г смеси) и суспендировали в воде. NaOH добавляли одновременно с крахмалом. Содержимое перемешивали в атмосфере азота в течение всей реакции. Суспензию нагревали до 70°C и выдерживали в течение 25 мин, желатинизированный крахмал охлаждали до 40°C или нагревали до 80°C в зависимости от выбранной температуры реакции. Впоследствии добавляли АК, затем – первый компонент (СЖА), и через 5 мин – второй компонент (H_2O_2). По истечении заданного времени реакцию прекращали, добавляя 2 мл 0,1 М водного раствора гидрохинона, и содержимое перемешивали еще 10 мин.

Во второй статье [21] акцент был сделан на полноту отделения гомополимера от привитого продукта. Растворитель выбирали из ряда метанол, этанол, ацетон, диоксан, 2-пропанол



и 1-пропанол. Наивысший выход осадка для производных крахмала дал ацетон. Осажденные привитые сополимеры анализировали с помощью ЯМР, а супернатант с гомополимером и непрореагировавшим мономером – жидкостной хроматографией высокого давления.

В третьей статье [22] изучали кинетику водопоглощения и набухания суперабсорбентов на основе крахмала маниоки. На желатинизированный крахмал прививали АК с инициатором Фентона и сшивали добавлением МБА. Продукт абсорбировал до 63 г H_2O /г, сочетая высокую поглощающую емкость с достаточной прочностью.

Методика: 7,5% раствор желатинизированного крахмала маниоки взаимодействовал с АК в присутствии МБА при перемешивании. Использовали различные количества МБА (1, 1,5, 2 и 2,5% по отношению к массе АК). Концентрация инициатора (реактента Фентона) составляла 0,01 моль Fe^{2+} /кг реакционной смеси, а мольное отношение H_2O_2 к Fe^{2+} равнялось 10:1. МБА предварительно смешивали с АК перед добавлением в реакционный раствор. Реакцию проводили при 40°C в течение 2 ч. 20 г образца продукта реакции нейтрализовали добавлением NaOH. Через 10 мин цвет изменялся от красновато-коричневого до бледно-желтого. После нейтрализации добавляли ацетон для осаждения привитого продукта. Осадок промывали водой, и поддерживали pH 7 разбавленной соляной кислотой. Наконец, осадок сушили в печи при 50°C.

Кроме персульфатных и цериевых инициаторов использовали и другие. Так, в работе [23] инициатором радикальной полимеризации служила 4,4'-азобис-4-циановалериановая кислота. Крахмал предварительно желатинизировали, и затем он реагировал с АК в присутствии этого вещества. Из полученной смеси отливали пленки с Кр-прив-ПАК, диспергированным в крахмальной матрице. ПАК действует как дополнительный пластификатор для пленок крахмала.

Методика: 1 г кукурузного крахмала смешивали с 0,3 г глицерина и 5–7 мл воды и нагревали до 40°C в течение 30 мин. Добавляли 0,05 г инициатора и АК, и температуру повышали до 80°C. Для приготовления образцов брали концентрации АК, от 5 до 24% отн. крахмала. Смесь нагревали в течение 40 мин до получения прозрачного геля, выливали в чашку Петри и сушили при комнатной температуре в течение суток.

В одной из работ [24] кукурузный крахмал предварительно кватернизовали хлоридом *N*-(3-хлор-2-гидроксипропил)триметиламмония для введения в цепи крахмала заместителей 3-(триметиламмонийхлорида)-2-гидроксипропила

(ТМАХГП). Затем кватернизованный крахмал подвергали привитой сополимеризации с АК в водной среде с использованием инициатора Фентона. Введенные заместители ТМАХГП увеличивали эффективность прививки. Кроме того, кватернизованный Кр-прив-ПАК превосходил Кр-прив-ПАК по адгезии. Катионизация упрочняла крахмальную пленку, значительно увеличивала удлинение при разрыве, прочность на разрыв и стойкость к изгибу. Кроме того, улучшались механические свойства нитей из привитого сополимера.

Методика: кватернизованный Кр-прив-ПАК получали привитой сополимеризацией с АК при pH 3–4 и 30°C в течение 3 ч, используя $Fe^{2+}-H_2O_2$ в качестве инициатора. 120 г гранулированного кватернизованного крахмала суспендировали в 280 мл воды, и суспензию переносили в колбу с лопастной мешалкой и тремя капельными воронками. Суспензию нагревали до 30°C и доводили до pH 3–4 разбавленной серной кислотой. После пропускания азота в течение 30 мин в колбу через капельные воронки одновременно добавляли 40 мл 0,5% раствора СЖА, 50 мл 1% раствора H_2O_2 и 12 г АК. Сополимеризацию проводили при пропускании азота и перемешивании при 30°C в течение 3 ч, затем добавляли 3,2 мл 2% раствора парадиоксибензола. Продукт нейтрализовали до pH 6–7, фильтровали и промывали водой с этанолом (1:1 об.). Сушили при 40°C, измельчали и просеивали. Конверсия составляла более 95%.

4. Прививка акриламида на крахмал

В этом случае превалировало использование цериевого инициатора. Типичным примером является статья [25]. Прививали АА на крахмал маниоки с использованием инициатора НЦА. Наивысшие значения процента прививки и эффективности прививки составили 175% и 91% соответственно. Максимальное значение эффективности достигалось при условиях: 17,5 г АА/10 г сухого крахмала, концентрация НЦА 4,1 г/л, продолжительность реакции 180 мин при 55°C. Наибольший процент прививки наблюдали для образца, синтезированного в следующих условиях: 20 г АА на 10 г крахмала, концентрация НЦА 4,93 г/л, время 120 мин и температура 45°C (как и в статье [26]). Оптимальные условия реакции таковы: 20 г АА/10 г сухого крахмала, концентрация НЦА 3,3 г/л, продолжительность реакции 180 мин при 45°C, при этом процент прививки 190%.

Методика: водный раствор гранулированного крахмала маниоки (10 г/200 мл воды) помещали в трехгорлую колбу и выдерживали на водяной бане при заданной температуре. Добавляли НЦА, оставляли в течение примерно 10 мин, пропу-



ская через раствор азот. Затем добавляли АА, и реакционную смесь перемешивали. Продукт несколько раз промывали водой, затем 70% водным метанолом и сушили при 60°C.

В другой работе [27] после привитой сополимеризации АА на крахмал маниоки по той же методике продукт омыляли щелочью. 5 г привитого сополимера смешивали с 125 мл 5% раствора NaOH, и смесь перемешивали при 400 об/мин при $30 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение часа. Затем pH раствора доводили до 7 ледяной уксусной кислотой и осаждали в метаноле. Осадок несколько раз промывали водой, сушили при 55–60°C и измельчали. Продукт квалифицирован авторами как суперабсорбент (максимальное значение водопоглощения 425,2 г/г).

Авторы статьи [28] использовали два мономера, АА и метакриламид, для прививки на гранулированный кукурузный крахмал. По данным СЭМ, морфология поверхности крахмала при прививке этих мономеров изменялась и легко отличима от таковой у чистого крахмала. В случае Кр-прив-АА, хотя гранулы оставались почти отдельными друг от друга, их форма изменилась от сферической до многогранной.

Методика: смесь 2 г крахмала и 70 мл воды перемешивали в атмосфере азота до получения однородной взвеси. К ней в течение 10 мин прикапывали раствор НЦА, добавляли мономер и доводили общий объем до 100 мл водой. Через 180 мин выдержки при 30°C смесь фильтровали. Остаток многократно промывали теплой водой и сушили в печи при 110°C.

Работа [29] нацелена на создание высокоэффективного флокулянта прививкой АА на крахмал из бобов мунг. Оптимальные условия синтеза: 50 г/л бобового крахмала (растворитель этанол), 100 г/л АА, 12 г/л НЦА, температура желатинизации 70°C, температура сополимеризации 70°C. Привитой сополимер обладает лучшим флокулирующим эффектом, чем традиционный флокулянт на основе ПАА и неорганический коагулянт (хлорид полиалюминия).

Методика: 5 г крахмала и 100 мл этанола помещали в трехгорлую колбу на 500 мл, снабженную термостатом, водяной баней, blenderом, конденсатором и впускным патрубком для диоксида углерода, и смесь перемешивали в течение 1 ч в атмосфере CO₂. Затем вводили АА, НЦА и NaOH и продолжали перемешивать. Через 1 ч собирали привитой сополимер, после чего в реакционную смесь добавляли хлорид 3-хлор-2-гидроксипропилтриметиламмония как катионный этерифицирующий агент и перемешивали в течение 1 ч. Сополимер отфильтровывали, сушили и

измельчали. Продукт трижды промывали ацетоном и после сушки мололи в порошок. Затем этот порошок кипятили с обратным холодильником в течение 12 ч в экстракторе Сокслета со смешанным растворителем (40% ледяной уксусной кислоты и 60% этиленгликоля).

Инициирование солью церия хорошо сочетается с микроволновым облучением, как показано в статье [30]. Этот метод является быстрым, надежным, воспроизводимым и дает высококачественный продукт по сравнению с обычным способом, в котором для инициирования используется только химический инициатор. Синтезированные образцы Кр-прив-ПАА тестировали в качестве флокулянта для очистки сточных вод.

Методика: 1 г крахмала растворяли в 40 мл воды. В 10 мл воды растворяли АА и добавляли к раствору крахмала. Смесь перемешивали, переносили в стакан на 1 л и добавляли НЦА. Реакционный сосуд ставили на поворотный столик микроволновой печи и проводили облучение при мощности 800 Вт. Периодически облучение приостанавливали – непосредственно перед началом закипания реакционной смеси (~65°C) и охлаждали, окуная реакционный сосуд в холодную воду. Цикл повторяли до тех пор, пока не образовывалась гелеобразная масса (3 мин, если гелеобразование не происходило). Реакционный сосуд окончательно охлаждали и оставляли на 24 ч для завершения реакции. Гелеобразную массу выливали в ацетон. Полученный осадок собирали и сушили в печи с горячим воздухом, измельчали и просеивали.

Другой суперабсорбент описан в статье [31]. ПАА прививали на крахмал маниоки в специально сконструированном реакторе периодического действия и получили сополимер с водопоглощением 605 г/г. Оптимальные условия реакции: продолжительность 140 мин, температура 80°C, концентрация ПСК 1,5% от крахмала, вес. соотношение крахмал:АА 1:1. СЭМ-микрофотографии крахмальных гранул показали их неправильную форму, частицы различных размеров с гладкой поверхностью, а привитые сополимеры имели грубую пористую структуру и широкую сетку. Композит привитого сополимера с бентонитовой глиной имел наивысшее водопоглощение (~730 г/г).

Методика: крахмал маниоки сушили в печи при 60°C в течение 4 ч и вводили в реактор после продувки азотом и перемешивания в течение 1 мин. Воду и крахмал маниоки добавляли в массовом соотношении 1:1 и перемешивали при 60°C в течение 20 мин. Затем температуру смеси повышали до 80°C и перемешивали в течение



2 мин перед добавлением ПСК (3,70 мМ), а затем непрерывно перемешивали в течение еще 30 мин. Затем в реактор прикапывали водный раствор АА с концентрацией 23,81% при перемешивании в течение 110–260 мин. Реакцию гасили добавлением 0,5% гидрохинона в этаноле и оставляли смесь на ночь. Твердые продукты отфильтровывали и сушили.

Работа [32] была нацелена на получение ионообменной смолы для удаления ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} . Проводили привитую полимеризацию АА на растворимый крахмал в водном растворе после гидролиза (добавление NaOH для превращения $-\text{CONH}_2$ в $-\text{COONa}$ для ионного обмена тяжелых металлов). Полученный сополимер обладал высокой адсорбционной способностью к ионам тяжелых металлов.

Методика: 4 г растворимого крахмала добавляли в 20 мл воды на водяной бане при 70°C при перемешивании для желатинизации крахмала. В 10 мл воды растворяли 5,7735 г АА, 0,2265 г C_{16} ДМААС и 0,02 г МБА. Через 15 мин к раствору крахмала медленно приливали 4 мл раствора ПСА с концентрацией 5 г/л и добавляли другие мономеры; рН смешанного раствора немедленно доводили до нейтрального с помощью NaOH. Как только смешанный раствор переходил в гель, мешалку отключали и гель выдерживали при 70°C в течение 3 ч. Затем его разрезали на мелкие частицы, смешивали 1 г геля и 2 г NaOH и помещали в закрывающийся пакет. Пакет помещали в сушильный бокс с электротермической продувкой при 90°C на 3 ч; полученные продукты сушили при 90°C в течение 24 ч.

Таким образом, можно заключить, что прививка акриловых мономеров на крахмал и целлюлозу позволяет регулировать физико-химические свойства полимерных материалов в широком интервале. Улучшается адсорбция тех или иных веществ, водопоглощение, флокулирующая активность, контролируемое высвобождение лекарств. В этом направлении еще предстоит значительная работа.

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. Wu F., Zhang Y., Liu L., Yao J. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste // *Carbohydrate Polymers.* 2012. Vol. 87. P. 2519–2525.
3. Mahfoudhi N., Boufi S. Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties // *Cellulose.* 2016. Vol. 23, № 6. P. 3691–3701.
4. Dai H., Huang H. Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink // *Cellulose.* 2017. Vol. 24, № 1. P. 69–84.
5. Wichaita W., Samart C., Yoosuk B., Kongparakul S. Cellulose Graft Poly(acrylic acid) and Polyacrylamide: Grafting Efficiency and Heavy Metal Adsorption Performance // *Macromol. Symp.* 2015. Vol. 354. P. 84–90.
6. Essawy H. A., Mohamed M. F., Ammar N. S., Ibrahim H. S. The promise of a specially-designed graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as selective sorbent for heavy metal ions // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017. Vol. 103. P. 261–267.
7. Ghazy M. B. M., El-Hai F. A., Mohamed M. F., Essawy H. A. Multifunctional Semi-interpenetrating Superabsorbents from Graft Polymerization of Acrylic Acid on Cellulose in Presence of Fulvic Acid as Potential Slow Release Devices of Soil Nutrients // *Journal of Advances in Chemistry.* 2016. Vol. 12, № 2. P. 4045–4056.
8. Ye D., Yang J. Ion-responsive liquid crystals of cellulose nanowhiskers grafted with acrylamide // *Carbohydrate Polymers.* 2015. Vol. 134. P. 458–466.
9. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Argyropoulos D. S. Ultrasound Assisted Polyacrylamide Grafting on Nano-Fibrillated Cellulose // *Carbohydrate Polymers.* 2018. Vol. 181. P. 1071–1077.
10. Yang B., Hua W.-Q., Li L., Zhou Z.-H., Xu L., Bian F.-G., Ji X., Zhong G.-J., Li Z.-M. Robust hydrogel of regenerated cellulose by chemical crosslinking coupled with polyacrylamide network // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. Vol. 136. P. 47811.
11. Li B., Zhang Y., Wu C., Guo B., Luo Z. Fabrication of mechanically tough and self-recoverable nanocomposite hydrogels from polyacrylamide grafted cellulose nanocrystal and poly(acrylic acid) // *Carbohydrate Polymers.* 2018. Vol. 198. P. 1–8.
12. Bai C., Huang X., Xie F., Xiong X. Microcrystalline cellulose surface-modified with acrylamide for reinforcement of hydrogels // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. Vol. 6, № 9. P. 12320–12327.
13. Liu T., Xue F., Ding E. Cellulose nanocrystals grafted with polyacrylamide assisted by macromolecular RAFT agents // *Cellulose.* 2016. Vol. 23, № 6. P. 3717–3735.
14. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension // *International Journal of Biological Macromolecules.* 2017. Vol. 103. P. 1107–1112.



15. Zheng Y., Hua S., Wang A. Adsorption behavior of Cu^{2+} from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels // *Desalination*. 2010. Vol. 263. P. 170–175.
16. Lu Q., Gao P., Zhi H., Zhao H., Yang Y., Sun B. Preparation of Cu(II) ions adsorbent from acrylic acid-grafted corn starch in aqueous solutions // *Starch/Stärke*. 2013. Vol. 65. P. 417–424.
17. Ma D., Zhu B., Cao B., Wang J., Zhang J. The Microstructure and Swelling Properties of Poly Acrylic Acid-Acrylamide Grafted Starch Hydrogels // *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*. 2016. Vol. 55, № 11. P. 1124–1133.
18. Tung N. T., Khoi N. V. Kinetics and mechanism of graft polymerization of acrylic acid onto starch initiated with ceric ammonium nitrate // *J. Chem.* 2010. Vol. 48, № 5. P. 621–626.
19. Gautam J., Pal M. K., Singh B., Bhatnagar U. Thermal and electrical properties of acrylic acid grafted onto starch by ceric ammonium nitrate and potassium permanganate initiator // *Int. J. Plast. Technol.* 2011. Vol. 15, № 2. P. 188–198.
20. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch – Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method // *Carbohydrate Polymers*. 2012. Vol. 90. P. 1522–1529.
21. Witono J. R., Marsman J. H., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Improved homopolymer separation to enable the application of ^1H NMR and HPLC for the determination of the reaction parameters of the graft copolymerization of acrylic acid onto starch // *Carbohydrate Research*. 2013. Vol. 370. P. 38–45.
22. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Water absorption, retention and the swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid // *Carbohydrate Polymers*. 2014. Vol. 103. P. 325–332.
23. Edeleva M., Grekova A., Khlestkin V. One-Pot Synthesis of Gelatinized Maize Starch-Graft-Polyacrylic Acid Films // *Advanced Materials Research*. 2014. Vol. 1040. P. 331–336.
24. Zhu Z., Zhang L., Feng X. Introduction of 3-(trimethylammonium chloride)-2-hydroxypropyls onto starch chains for improving the grafting efficiency and sizing property of starch-g-poly(acrylic acid) // *Starch/Stärke*. 2016. Vol. 67. P. 1–11.
25. Jyothi A. N., Sreekumar J., Moorthy S. N., Sajeev M. S. Response surface methodology for the optimization and characterization of cassava starch-g-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2010. Vol. 62. P. 18–27.
26. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent polymers from cassava starch-g-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2011. Vol. 64. P. 207–218.
27. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Water sorption kinetics of superabsorbent hydrogels of saponified cassava starch-graft-poly(acrylamide) // *Starch/Stärke*. 2012. Vol. 64, № 10. P. 803–812.
28. Lele V. Morphological study of graft copolymers of maize starch with Acrylamide and Methacrylamide // *International Journal of Current Research*. 2015. Vol. 7, № 9. P. 19991–19994.
29. Li S., Zheng L., Wang Y., Han X., Sun W., Yue Y., Li D., Yang J., Zou Y. Polyacrylamide-grafted legume starch for wastewater treatment: synthesis and performance comparison // *Polym. Bull.* 2017. Vol. 74, № 11. P. 4371–4392.
30. Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2011. Vol. 48. P. 106–111.
31. Nakason C., Wohmang T., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending // *Carbohydrate Polymers*. 2010. Vol. 81. P. 348–357.
32. Zhang M., Lan G., Qiu H., Zhang T., Li W., Hu X. Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. Vol. 26, № 4. P. 3803–3813.

Образец для цитирования:

Байбурдов Т. А., Шмаков С. Л. Регулирование физико-химических свойств акриловых сополимеров привитой полимеризацией на целлюлозу и крахмал // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 178–188. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>

Regulation of the Physicochemical Properties of Acrylic Copolymers by Graft Polymerization onto Cellulose and Starch

T. A. Bayburdov, S. L. Shmakov

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

Scientific literature in English from 2010 to 2019, devoted to the problem of the development of sorbents based on polymeric materials, intended for collecting spilled oil and oil products from the surface of reservoirs, was scanned and analyzed. Three most numerous classes of polymeric sorbent materials (cellulosic mate-



rials, acrylate copolymers and synthetic rubbers) were identified, and the oil sorbents proposed are characterized. Prospects of using sorbents of these classes for cleaning up the surface of reservoirs from oil spills were discussed.

Keywords: polymer, sorbent, oil, cellulose, acrylates, synthetic rubbers.

Received: 21.01.2020 / Accepted: 04.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

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. Wu F., Zhang Y., Liu L., Yao J. Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 87, pp. 2519–2525.
3. Mahfoudhi N., Boufi S. Poly(acrylic acid-co-acrylamide)/cellulose nanofibrils nanocomposite hydrogels: effects of CNFs content on the hydrogel properties. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 6, pp. 3691–3701.
4. Dai H., Huang H. Synthesis, characterization and properties of pineapple peel cellulose-g-acrylic acid hydrogel loaded with kaolin and sepia ink. *Cellulose*, 2017, vol. 24, no. 1, pp. 69–84.
5. Wichaita W., Samart C., Yoosuk B., Kongparakul S. Cellulose Graft Poly(acrylic acid) and Polyacrylamide: Grafting Efficiency and Heavy Metal Adsorption Performance. *Macromol. Symp.*, 2015, vol. 354, pp. 84–90.
6. Essawy H. A., Mohamed M. F., Ammar N. S., Ibrahim H. S. The promise of a specially-designed graft copolymer of acrylic acid onto cellulose as selective sorbent for heavy metal ions. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 103, pp. 261–267.
7. Ghazy M. B. M., El-Hai F. A., Mohamed M. F., Essawy H. A. Multifunctional Semi-interpenetrating Superabsorbents from Graft Polymerization of Acrylic Acid on Cellulose in Presence of Fulvic Acid as Potential Slow Release Devices of Soil Nutrients. *Journal of Advances in Chemistry*, 2016, vol. 12, no. 2, pp. 4045–4056.
8. Ye D., Yang J. Ion-responsive liquid crystals of cellulose nanowhiskers grafted with acrylamide. *Carbohydrate Polymers*, 2015, vol. 134, pp. 458–466.
9. Sanaeishoar H., Sabbaghan M., Argyropoulos D. S. Ultrasound Assisted Polyacrylamide Grafting on Nano-Fibrillated Cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 181, pp. 1071–1077.
10. Yang B., Hua W.-Q., Li L., Zhou Z.-H., Xu L., Bian F.-G., Ji X., Zhong G.-J., Li Z.-M. Robust hydrogel of regenerated cellulose by chemical crosslinking coupled with polyacrylamide network. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2019, vol. 136, pp. 47811.
11. Li B., Zhang Y., Wu C., Guo B., Luo Z. Fabrication of mechanically tough and self-recoverable nanocomposite hydrogels from polyacrylamide grafted cellulose nanocrystal and poly(acrylic acid). *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 198, pp. 1–8.
12. Bai C., Huang X., Xie F., Xiong X. Microcrystalline cellulose surface-modified with acrylamide for reinforcement of hydrogels. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, vol. 6, no. 9, pp. 12320–12327.
13. Liu T., Xue F., Ding E. Cellulose nanocrystals grafted with polyacrylamide assisted by macromolecular RAFT agents. *Cellulose*, 2016, vol. 23, no. 6, pp. 3717–3735.
14. Liu T., Ding E., Xue F. Polyacrylamide and poly(N,N-dimethylacrylamide) grafted cellulose nanocrystals as efficient flocculants for kaolin suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 103, pp. 1107–1112.
15. Zheng Y., Hua S., Wang A. Adsorption behavior of Cu²⁺ from aqueous solutions onto starch-g-poly(acrylic acid)/sodium humate hydrogels. *Desalination*, 2010, vol. 263, pp. 170–175.
16. Lu Q., Gao P., Zhi H., Zhao H., Yang Y., Sun B. Preparation of Cu(II) ions adsorbent from acrylic acid-grafted corn starch in aqueous solutions. *Starch/Stärke*, 2013, vol. 65, pp. 417–424.
17. Ma D., Zhu B., Cao B., Wang J., Zhang J. The Microstructure and Swelling Properties of Poly Acrylic Acid-Acrylamide Grafted Starch Hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part B. Physics*, 2016, vol. 55, no. 11, pp. 1124–1133.
18. Tung N. T., Khoi N. V. Kinetics and mechanism of graft polymerization of acrylic acid onto starch initiated with ceric ammonium nitrate. *J. Chem.*, 2010, vol. 48, no. 5, pp. 621–626.
19. Gautam J., Pal M. K., Singh B., Bhatnagar U. Thermal and electrical properties of acrylic acid grafted onto starch by ceric ammonium nitrate and potassium permanganate initiator. *Int. J. Plast. Technol.*, 2011, vol. 15, no. 2, pp. 188–198.
20. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Graft copolymerization of acrylic acid to cassava starch – Evaluation of the influences of process parameters by an experimental design method. *Carbohydrate Polymers*, 2012, vol. 90, pp. 1522–1529.
21. Witono J. R., Marsman J. H., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Improved homopolymer separation to enable the application of 1H NMR and HPLC for the determination of the reaction parameters of the graft copolymerization of acrylic acid onto starch. *Carbohydrate Research*, 2013, vol. 370, pp. 38–45.
22. Witono J. R., Noordergraaf I. W., Heeres H. J., Janssen L. P. B. M. Water absorption, retention and the



- swelling characteristics of cassava starch grafted with polyacrylic acid. *Carbohydrate Polymers*, 2014, vol. 103, pp. 325–332.
23. Edeleva M., Grekova A., Khlestkin V. One-Pot Synthesis of Gelatinized Maize Starch-Graft-Polyacrylic Acid Films. *Advanced Materials Research*, 2014, vol. 1040, pp. 331–336.
24. Zhu Z., Zhang L., Feng X. Introduction of 3-(trimethylammonium chloride)-2-hydroxypropyls onto starch chains for improving the grafting efficiency and sizing property of starch-g-poly(acrylic acid). *Starch/Stärke*, 2016, vol. 67, pp. 1–11.
25. Jyothi A. N., Sreekumar J., Moorthy S. N., Sajeew M. S. Response surface methodology for the optimization and characterization of cassava starch-g-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2010, vol. 62, pp. 18–27.
26. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent polymers from cassava starch-g-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2011, vol. 64, pp. 207–218.
27. Parvathy P. C., Jyothi A. N. Water sorption kinetics of superabsorbent hydrogels of saponified cassava starch-graft-poly(acrylamide). *Starch/Stärke*, 2012, vol. 64, no. 10, pp. 803–812.
28. Lele V. Morphological study of graft copolymers of maize starch with Acrylamide and Methacrylamide. *International Journal of Current Research*, 2015, vol. 7, no. 9, pp. 19991–19994.
29. Li S., Zheng L., Wang Y., Han X., Sun W., Yue Y., Li D., Yang J., Zou Y. Polyacrylamide-grafted legume starch for wastewater treatment: synthesis and performance comparison. *Polym. Bull.*, 2017, vol. 74, no. 11, pp. 4371–4392.
30. Mishra S., Mukul A., Sen G., Jha U. Microwave assisted synthesis of polyacrylamide grafted starch (St-g-PAM) and its applicability as flocculant for water treatment. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2011, vol. 48, pp. 106–111.
31. Nakason C., Wohmang T., Kaesaman A., Kiatkamjornwong S. Preparation of cassava starch-graft-polyacrylamide superabsorbents and associated composites by reactive blending. *Carbohydrate Polymers*, 2010, vol. 81, pp. 348–357.
32. Zhang M., Lan G., Qiu H., Zhang T., Li W., Hu X. Preparation of ion exchange resin using soluble starch and acrylamide by graft polymerization and hydrolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, vol. 26, no. 4, pp. 3803–3813.

Cite this article as:

Bayburdov T. A., Shmakov S. L. Regulation of the Physicochemical Properties of Acrylic Copolymers by Graft Polymerization onto Cellulose and Starch. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 178–188 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-178-188>



БИОЛОГИЯ

УДК 576.895.2(470.44)

Членистоногие – обитатели нор береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) на территории Саратовской области

М. Г. Корнеев, А. М. Поршаков, С. А. Яковлев,
А. Н. Матросов, А. С. Сажнев

Корнеев Михаил Германович, научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, german-1983@mail.ru

Поршаков Александр Михайлович, кандидат биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, ram_82@mail.ru

Матросов Александр Николаевич, доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, anmatrosov@mail.ru

Яковлев Сергей Альбертович, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник лаборатории эпизоотологического мониторинга отдела эпидемиологии, Российский научно-исследовательский противочумный институт «Микроб», Саратов, sergey2005@yandex.ru

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, sazhn@list.ru

Приведены результаты исследований фауны нидиколов нор береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) на территории Красноармейского, Энгельсского, Воскресенского и Ровенского районов Саратовской области. В 97 норах (гнездах) собрано 5859 экз. членистоногих, принадлежащих к 41 виду и таксону надвидового ранга из 26 систематических групп. Обращено внимание на потенциальную возможность передачи арбовирусных инфекций от береговых ласточек полевым воробьям (с участием общих эктопаразитов), а через них – людям. Приведен видовой состав членистоногих, обнаруженных в исследованных норах. Из кровососущих членистоногих отмечены 5 видов эктопаразитов, 4 из которых могут участвовать в циркуляции патогенных микроорганизмов. Впервые в регионе обнаружены блоха *Ceratophyllus styx* (Rothschild, 1900) (Insecta: Ceratophyllidae) и жук *Haploglossa nidicola* (Fairmaire, 1853) (Insecta: Staphylinidae) – типичные представители биоценозов, связанных с гнездами береговой ласточки. В обследованных колониях выявлено доминирование двух видов членистоногих: *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887) и *H. nidicola*. Проанализирована трофическая структура нидикольных сообществ в обследованных колониях, показано преобладание хищных видов (зоофагов). Анализ таксономической структуры выявил преобладание представителей отряда жесткокрылых. Обозначены дальнейшие направления и перспективы исследований нидикольных сообществ членистоногих нор береговой ласточки.

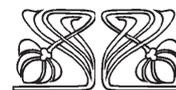
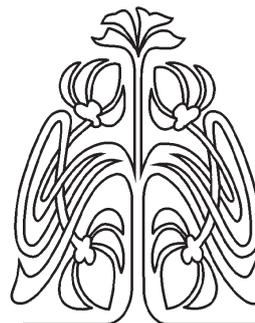
Ключевые слова: членистоногие, норная фауна, нидиколы, паразиты.

Поступила в редакцию: 05.11.2019 / Принята: 20.11.2019 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-189-199>

© Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Яковлев С. А., Матросов А. Н., Сажнев А. С., 2020



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ





Введение

Инвентаризация фауны членистоногих – обитателей нор и гнезд позвоночных имеет большое значение, так как позволяет получить общее представление о биоразнообразии и экологическом состоянии регионов, оценить их изученность, определить перспективы и направления дальнейших экологических и паразитологических исследований. Изучение взаимоотношений гнездово-норовых членистоногих и, в первую очередь, различных эктопаразитов с позвоночными хозяевами и возбудителями природно-очаговых болезней необходимо для понимания структуры и функционирования природных очагов зоонозов [1]. Особое значение имеет изучение роли птиц и паразитирующих на них членистоногих в формировании и поддержании очагов арбовирусных инфекций, в частности лихорадки Западного Нила [2].

Выделение среди обитателей нор сообществ членистоногих в некоторой степени является искусственным, поскольку микробиоценоз норы включает также представителей других групп беспозвоночных (черви), простейших и микроорганизмов [3]. Тем не менее, именно членистоногие, в основном насекомые и клещи, составляют основу норových биоценозов, и большинство отрядов наземных членистоногих имеет в своем составе представителей с той или иной степенью нидиколии [4].

К настоящему времени накопилось достаточно большое количество работ, посвященных исследованию гнездово-норовой фауны членистоногих. Показано, что фаунистический состав гнездового сообщества определяется биологическими особенностями хозяина гнезда (видом птиц, млекопитающих), а также зависит от микроклиматических условий, связанных со структурой гнездовой постройки, от времени года, антропогенной нагрузки на местообитание и ряда других факторов [5, 6]. Имеется ряд работ в России и за рубежом, посвященных изучению микробиоценозов нор ласточек-береговушек и их эктопаразитов [7–13], однако на территории Саратовской области данная фауна остается практически не изученной.

Имеются указания об общей численности систематических групп нидиколов (без определения вида), а также изменения в течение сезона общей численности, встречаемости и индекса обилия кровососущих членистоногих в норах береговых ласточек [14, 15]. По тому же материалу ранее опубликованы указания на новые для Саратовской области виды членистоногих – *Ixodes lividus* (Koch, 1844) (Ixodidae) [16] и *Euspilotos*

perrisi (Marseul, 1872) (Histeridae) [17]. Уже на момент подготовки настоящей работы опубликованы данные о фауне насекомых и клещей из нор береговой ласточки на территории Хвалынского, Саратовского и Красноармейского районов [18–20]. Других данных об исследовании сообществ членистоногих в норах ласточек-береговушек на территории Саратовской области нами в литературе не найдено.

Цель настоящего исследования – представить предварительные данные о фауне членистоногих, обитающих в норах береговой ласточки на территории Красноармейского, Энгельского, Воскресенского и Ровенского районов Саратовской области.

Материалы и методы

В 2012 и 2016 гг. на территории Красноармейского, Энгельского, Воскресенского и Ровенского районов Саратовской области произведен сбор нидиколов и эктопаразитов гнезд береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1785). Гнездовой материал извлекался из нор при их раскапывании и разбирался вручную. Всего исследовано 97 гнезд: в мае 2012 г. в Красноармейском районе – 15; в июне 2012 г. в Энгельском районе – 25; в августе 2012 г. в Красноармейском районе – 30, в Ровенском районе – 17; в июне 2016 г. в Воскресенском районе – 10. Общее число собранных членистоногих составило 5859 экз. из 97 гнезд.

Результаты и их обсуждение

Береговая ласточка встречается в Саратовской области повсеместно, образуя колонии от нескольких десятков до нескольких тысяч нор [21]. В местах их обитания численность особей достаточно велика. Норы для гнезд птица выкапывает самостоятельно либо использует готовые ходы, при необходимости углубляя нору и обновляя гнездовой материал. Впоследствии старые убежища могут заселяться полевым воробьем *Passer montanus* (Linnaeus, 1758) [22], который при этом становится и хозяином для обитающих в норах эктопаразитов, в том числе – иксодовых клещей. Поскольку полевой воробей заселяет также и антропогенные ландшафты [23], он может являться звеном в осуществлении передачи опасных для человека инфекций из популяций береговой ласточки [24]. Необходимо учитывать и тот факт, что *R. riparia* относится к видам, совершающим сезонные межконтинентальные миграции, вследствие чего могут заносить патогенные агенты из южных широт [1], являющихся энзоотичными для целого ряда опасных арбовирусных заболеваний.



В гнездовых камерах отдельных, даже близких расположенных, нор микроклиматические условия могут заметно различаться, в связи с чем наблюдается неравномерное распределение населяющих их членистоногих по колонии [1].

На исследованной территории нами обнаружен 41 вид и таксон надвидового ранга членистоногих, в том числе 2 вида, новых для Саратовской области. Список видов и других таксонов, индексы их встречаемости в норах и индексы обилия, а также принадлежность к трофическим группам приведены в табл. 1.

Красноармейский район. Среди гамазовых клещей доминирует факультативный гематофаг *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887), во многих норах этот вид является единственным представителем гамазид. Клещи встречались в апреле в отдельных норах в количестве единичных экземпляров, в то время как к августу их численность достигала 127 экз. на нору. Реже встречался *Hypoaspis (G.) lubrica* Oudemans et Voigts, 1904 (= *H. smithi* Hughes, 1948; *H. murinus* Strandtmann et Menzies, 1948) – более гигрофильный клещ, предпочитающий норы с увлажненным субстратом [10].

Во всех фазах развития отмечен специфичный для береговых ласточек иксодовый клещ *I. lividus*. В мае найдена одна нимфа, в августе – в трех норах по одной голодной самке, в одной норе нимфа и напившаяся самка, в одной норе – 14 личинок.

Среди насекомых наибольшего разнообразия достигали жесткокрылые. Как по численности (до 68 экз. на нору в мае, до 321 экз. на нору в августе), так и по встречаемости первое место занимает *Haploglossa nidicola* (Fairmaire, 1853) (Insecta: Staphylinidae) – специфичный нидикол нор береговушек [11, 13], который, согласно литературным данным, обнаруживается также в гнездах золотистой шурки [25], обыкновенного зимородка, малого пестрого дятла, обыкновенного скворца, черноголовой гаички [26]. Данный вид отмечен для области впервые (правильность определения подтверждена старшим научным сотрудником отдела лесного карантина ФГБУ «ВНИИКР» К. А. Гребенниковым). Другой представитель стафилинид – *Leptacinus* sp. (до вида не определен) встречен в августе как в фазе имаго, так и личинки, что позволяет предположить его экологическую приуроченность к норам. Во многих норах присутствовали также (по одному экз.) хищные жуки семейства карапузиков – *Saprinus planiusculus* (Motschulsky, 1849)

и, реже, *Euspilotus perrisi* (май, одна нора). В мае оба вида встречены по 2–3 экз. (самцы и самки в одной норе), что, видимо, связано с размножением. Паразитический клоп *Oeciacus hirundinis* (Lamarck, 1816), встречаясь в мае по 1–2 экз. (в 3 норах из 15 обследованных), в августе в некоторых норах достигал численности более 100 экз. (в 2 норах), в других же его численность была менее высокой (17 и 20 экз. в 2 норах) или даже низкой (от 1 до 3 экз. в 7 норах). Во все сезоны обнаруживались единичные блохи *Ceratophyllus styx* (Rothschild, 1900) (Insecta: Ceratophyllidae) – 4 экз. в 2 гнездах – обычный для береговой ласточки эктопаразит [27–29], на территории Саратовской области ранее не отмечавшийся.

Энгельсский район. В одной из нор были найдены *A. casalis* и личинка *I. lividus*. Жук *H. nidicola* встречался также в большинстве нор, но в меньшем количестве (до 14 экз. на нору). В 1 норе отмечены 1 экз. имаго и 11 экз. личинок блохи *C. styx*.

Воскресенский район. Гамазиды *A. casalis* обнаружены в 4 из 10 обследованных нор, в количестве 1–3 экз. Стафилиниды *H. nidicola* встречены только в трех норах по 1 экз. В большинстве нор попадались муравьи (*Lasius alienus* (Foerster, 1850), *L. emarginatus* (Olivier, 1792), *L. umbratus* (Nulander, 1846)), не являющиеся нидиколами.

Ровенский район. В 16 из 17 обследованных нор были обнаружены гамазовые клещи *A. casalis*, индекс их обилия составил 132.1 (см. табл. 1), наибольшая численность в одной норе достигала 747 экземпляров. В числе нескольких экземпляров обнаружены хищные гамазиды *Cosmolaelaps gurabensis* (Fox, 1946) и *H. lubrica*. Клещ *I. lividus* встречен во всех онтогенетических стадиях: в 4 норах обнаружены имаго, в 5 норах – нимфы и в 1 норе – нимфа и личинки. Кровососущие насекомые представлены клопами *O. hirundinis* (найден в количестве от 1 до 61 в 6 норах) и блохами *Ceratophyllus gallinae* (Schränk, 1803).

Среди жесткокрылых преобладает *H. nidicola* (79 экземпляров в 7 норах). Из жуков – энтомофагов отмечались также *Leptacinus* sp. (8 экз. в 4 норах) и *S. planiusculus* (по 1 экз. в 2 норах). В некоторых норах встречены личинки жуков семейств Dermestidae и Alleculidae. В 8 норах обнаружено 77 экз. (от 1 до 30 экз. на нору) гусениц Tineidae, в 2 норах – единичные экземпляры имаго (до вида не определены).

Остальные насекомые являются временными или случайными обитателями нор ласточек.



Таблица 1 / Table 1

Членистоногие – обитатели гнезд *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae), собранные в 2012 и 2016 гг. на территории Красноармейского, Энгельсского и Воскресенского районов Саратовской области
Arthropods – inhabitants of *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) nests (Aves: Hirundinidae), collected in 2012 and 2016 in the territory of the Красноармейск, Engels, Voskresensk and Rovnoe Districts of the Saratov Province

Таксон / Taxon	Трофическая группа / Trophic group	Кр., май / Кр., May 2012 г., 15 нор / burrows			Кр., авг. / Кр., Aug. 2012 г., 30 нор / burrows			Вс., июнь / Vs, Jun. 2016 г., 10 нор / burrows			Эн., июнь / En, Jun 2012 г., 25 нор / burrows			Рвн., авг. / Rv, Aug 2012 г., 17 нор / burrows		
		Σ экз. / Specimens	ИО, экз. на нору / Specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %	Σ экз. / Specimens	ИО, экз. на нору / Specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %	Σ экз. / Specimens	ИО, экз. на нору / Specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %	Σ экз. / Specimens	ИО, экз. на нору / Specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %	Σ экз. / Specimens	ИО, экз. на нору / Specimens per nest	ИВ, % / Occurrence rate, %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
CRUSTACEA																
Oniscidea	СФ (?)	-	-	-	10	0.33	13	-	-	-	6	0.24	24	2	0.12	11.8
ARACHNIDA																
Aranei	3Ф	-	-	-	6	0.20	20	-	-	-	7	0.28	24	3	0.18	11.8
Buthidae	3Ф	-	-	-	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Mesobuthus eupeus</i>																
GAMASOIDEA																
Laelapidae																
<i>Androlaelaps casalis</i>	ФГФ	1	0.07	6.66	216	8.30	33	7	0.7	40	1	0.04	4	2245	132.1	94.1
<i>Cosmolaelaps gurabensis</i>	3Ф	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	0.24	11.8
<i>Hypoaspis lubrica</i>	3Ф	-	-	-	24	0.80	20	-	-	-	-	-	-	10	0.59	11.8
Macrochelidae sp.	3Ф	-	-	-	2	0.07	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ixodidae																
<i>Ixodes lividus</i> (i.)	ГФ	-	-	-	4	0.13	13	-	-	-	-	-	-	5	0.29	23.5
<i>Ixodes lividus</i> (n.)	ГФ	1	0.07	6.66	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	9	0.53	35.3
<i>Ixodes lividus</i> (l.)	ГФ	-	-	-	14	0.47	3.3	-	-	-	1	0.04	4	7	0.41	5.9



Продолжение табл. 1 / Continuation of the table 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
INSECTA																
COLEOPTERA																
Staphylinidae	3Ф	-	-	-	26	0.87	33	-	-	-	-	-	-	8	0.47	23.5
<i>Leptacinus</i> sp. (i.)	3Ф	-	-	-	8	0.27	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Leptacinus</i> sp. (l.)	3Ф	400	26.7	93.3	2035	67.8	67	3	0.3	30	120	4.8	68	79	4.65	0.41
<i>Haploglossa nidicola</i>	3Ф (?)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	0.08	8	-	-	-
<i>Platystethus nitens</i>	3Ф	-	-	-	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Xantholinus</i> sp.	?	-	-	-	3	0.10	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Staphylinidae sp.																
Histeridae																
<i>Saprinus planiusculus</i>	3Ф	5	0.33	13.3	9	0.30	30	-	-	-	-	-	-	2	0.12	11.8
<i>Euspilotus perrisi</i>	3Ф	3	0.2	6.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tenebrionidae																
<i>Blaps</i> sp. (l.)	ФФ	-	-	-	5	0.17	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tenebrionidae sp.	?	-	-	-	3	0.10	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Scarabaeidae																
<i>Pleurophorus variolosus</i> (?)	СФ (?)	-	-	-	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bruchidae																
<i>Spermophagus sericeus</i>	ФФ	-	-	-	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Monotomidae																
<i>Monotoma</i> sp.	СФ (?)	-	-	-	14	0.47	17	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Anthicidae																
<i>Anthelephila pedestris</i>	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.04	4	-	-	-
<i>Anthicus antherinus</i>	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.06	5.6
<i>Alleculidae</i> sp., l.	ФФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	41.2	11.8
Dermestidae sp., l.	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	19	1.12	17.6
LEPIDOPTERA																
Tineidae sp., (i.)	АФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	0.18	11.8
Tineidae (l.)	КФ (?)	-	-	-	9	0.30	20	-	-	-	-	-	-	77	4.53	47.1



Окончание табл. 1 /End of the table 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
HEMiptera																
Cimicidae																
<i>Oeciacus hirundinis</i>	ГФ	4	0.27	20	255	8.50	37	-	-	-	-	-	-	87	5.1	35.3
Anthocoridae	3Ф	-	-	-	6	0.20	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Lycotocoris campestris</i>	?	-	-	-	2	0.07	6.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HEMiptera sp.																
DERMAPTERA																
Labiduridae																
<i>Labidura riparia</i>	СФ	-	-	-	1	0.03	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ORTHOPTERA																
Gryllidae sp. (n.)	ФФ	1	0.07	6.66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HYMENOPTERA																
Formicidae																
<i>Formica imitans</i>	ЭФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.04	4	-	-	-
<i>Lasius alienus</i>	ЭФ	-	-	-	-	-	-	18	2.8	70	-	-	-	-	-	-
<i>Lasius emarginatus</i>	ЭФ	-	-	-	-	-	-	1	0.1	10	-	-	-	-	-	-
<i>Lasius umbratus</i>	ЭФ	-	-	-	-	-	-	22	2.2	10	-	-	-	-	-	-
<i>Cataglyphis aenescens</i>	ЭФ	6	0.4	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Tetramorium</i> sp.	ЭФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	0.29	17.6
DIPTERA																
Empididae sp., l.	3Ф	-	-	-	2	0.07	3.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Milichiidae sp., l.	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0.06	5.6
Sarcophagidae																
<i>Ravinia remix (?)</i> , l.	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	0.12	5.6
SIPHONAPTERA																
Ceratophyllidae																
<i>Ceratophyllus gallinae</i>	ГФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7	0.41	17.6
<i>Ceratophyllus sylv.</i> , i.	ГФ	3	0.2	6.66	1	0.03	3.3	-	-	-	1	0.04	4	-	-	-
<i>Ceratophyllus sylv.</i> , l.	СФ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	0.44	4	-	-	-

Примечание. Кр. – Красноармейский р-н; Вс. – Воскресенский р-н; Эн. – Энгельский р-н; Рвн. – Ровенский р-н; СФ – сапрофаги; ZF – зоофаги; ГФ – гематофаги; ФГФ – факультативные гематофаги; ФФ – фитофаги; КФ – кератофаги; ЭФ – эврифаги; ИО – индекс обилия; ИВ – индекс встречаемости.

Note. Kr – Krasnoarmeisk District; Vs – Voskresensk District; En – Engels District; Rv – Rovnoe District; SF – saprophages; ZF – zoophages; GF – optional hematophagous; GF – hematophages; FF – phytophages; KF – ceratophages; EF – euryphages; IO – Abundance rate; IV – Occurrence rate.



Кроме того, в некоторых норах (кроме Воскресенского района) обнаружены пауки и мокрицы (видовая диагностика данных групп не проводилась), в одной из нор в Красноармейском районе отловлен 1 экз. *Mesobuthus eupeus* (С. L. Koch, 1839), северо-восточная граница ареала которого проходит по данному району [30].

Во всех обследованных колониях присутствовали типичные для береговой ласточки нидиколы – жук *H. nidicola* и гамазовый клещ *A. casalis*. Согласно литературным данным [11], для гнезд береговых ласточек характерны три доминантных вида членистоногих – нидиколов: *H. nidicola*, *A. casalis*, *I. lividus*. Это подтвержда-

ется и нашими данными, за исключением того факта, что *I. lividus* в Воскресенском районе не обнаружен (вероятно, из-за малого количества обследованных нор). Как по количеству видов, так и по численности, на первом месте находится отряд жесткокрылых, в частности – семейство стафилинид, представленное 5 видами и таксонами надвидового ранга (табл. 2). Семейство муравьев представлено 6 видами, но они не являются нидиколами и численность их незначительна (за исключением колонии Воскресенского района, где из 5 видов членистоногих 3 вида относятся к муравьям, а их доля от общего числа собранных экземпляров составляет 80%).

Таблица 2 / Table 2

Количество видов и таксонов надвидового ранга в различных семействах членистоногих, собранных в 2012 и 2016 гг. на территории Красноармейского, Энгельского, Воскресенского и Ровенского районов Саратовской области (даны семейства, количество представителей которых в сумме по области более 1)

The number of species and taxons of supra-specific rank in different arthropod families, collected in 2012 and 2016 in the territory of Krasnoarmeisk, Engels, Voskresensk, and Rovnnoe Districts of the Saratov Province (given are the families, the number of representatives of which in total is more than 1 across the Province)

Семейства / Families	Кр., май / Кр, May 2012 г., 15 нор / burrows	Кр., авг. / Кр, Aug. 2012 г., 30 нор / burrows	Вс., июнь / Vs, Jun. 2016 г., 10 нор / burrows	Эн., июнь / En, Jun 2012 г., 25 нор / burrows	Рвн., авг. / Rv, Aug 2012 г., 17 нор / burrows	Всего / Total
Laelapidae	1	2	1	1	3	3
Staphylinidae	1	4	1	2	2	5
Histeridae	2	1	0	0	1	2
Tenebrionidae	0	2	0	0	0	2
Anthicidae	0	0	0	1	1	2
Formicidae	1	1	3	0	1	6
Ceratophyllidae	1	1	0	1	1	2
Всего	8	23	5	8	19	41

Примечание. Обозначения см. в табл. 1.
Note. Designations are the same as in table 1.

Вклад представителей различных трофических групп в общее количество членистоногих также не равноценен. И численно, и по количеству видов преобладают хищные членистоногие, при этом оба показателя многократно возрастают к концу гнездового периода (табл. 3). Эктопаразиты представлены 5 видами, в том числе 1 факультативный гематофаг; их численность также возросла в течение периода гнездования.

Численное преобладание зоофагов над остальными видами членистоногих может быть объяснено «работой» модели перевернутой пирамиды для колоний птиц-норников в период гнездования [11].

Следует отметить, что наши исследования – лишь начальный этап изысканий, целью которых является изучение фауны и структуры микробиоценозов нор птиц и млекопитающих, являющихся потенциальными носителями и хранителями патогенных микроорганизмов, включая возбудителей опасных вирусных заболеваний. В настоящее время недостаточное количество обследованных колоний ласточек и нор в них, ограниченный территориальных охват, некоторая фрагментарность по срокам работ не дают полного представления о фауне, численности, сезонном распределении, стабильности микробиоценозов, особенностях



Таблица 3 / Table 3

Количество видов представителей трофических групп, членистоногих, собранных в 2012 и 2016 гг. на территории Красноармейского, Энгельсского, Воскресенского и Ровенского районов Саратовской области
The number of species of trophic groups, arthropods, collected in 2012 and 2016 in the territory of Krasnoarmeisk, Engels, Voskresensk, and Rovnoe Districts of the Saratov Province

Трофическая группа / Trophic group	Кр., май / Kr, May 2012 г., 15 нор / burrows	Кр., авг. / Kr, Aug. 2012 г., 30 нор / burrows	Вс., июнь / Vs, Jun. 2016 г., 10 нор / burrows	Эн., июнь / En, Jun 2012 г., 25 нор / burrows	Рвн., авг. / Rv, Aug 2012 г., 17 нор / burrows	Всего / Total
Сапрофаги	0	4	0	3	5	10
Зоофаги	3	10	1	3	6	13
Гематофаги	3	3	0	2	3	4
Факульт. гематофаги	1	1	1	1	1	1
Фитофаги	1	1	0	0	1	4
Кератофаги	0	1	0	0	1	1
Эврифаги	1	0	3	1	1	6

Примечание. Обозначения см. в табл. 1.

Note. Designations are the same as in table 1.

паразито-хозяйственных отношений и эпизоотологическом значении отдельных видов, таксонов и их групп.

Заключение

Необходимо дальнейшее изучение нидикольных сообществ нор береговой ласточки (а также и других видов птиц) на всей территории Саратовской области. Для более полного понимания особенностей функционирования сообществ членистоногих, связанных с норвыми микробиоценозами птиц-норников, а также грызунов, насекомоядных и хищных млекопитающих – землероев, следует расширить исследования гнездовой фауны в активный генеративный период, когда видовое разнообразие и численность нидиколов достигают максимальных значений. Нет сомнений, что в этом случае региональная фауна паразитов и нидиколов подземных убежищ животных будет пополняться новыми находками, включая виды и группы, участвующие в циркуляции патогенных микроорганизмов.

Список литературы

1. Тагильцев А. А., Тарасевич Л. Н. Членистоногие убежищного комплекса в природных очагах арбовирусных инфекций / отв. ред. Е. Ф. Бочаров. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1982. 231 с.
2. Алексеев А. Н., Дубинина Е. В., Мовилэ А. А., Тодераш И. К., Толстенков О. О. Перелетные и синантропные птицы и паразитирующие на них кровососущие членистоногие как компоненты паразитарных

систем очагов трансмиссивных инфекций // Естеств. и техн. науки. 2008. № 6. С. 81–85.

3. Балашиов Ю. С. Паразитизм клещей и насекомых на наземных позвоночных. СПб. : Наука, 2009. 357 с.
4. Нельзина Н. Е. Основные таксономические группировки организмов, участвующих в формировании гнездово-норвых биоценозов // Паразитология. 1977. Т. 11, № 4. С. 326 – 331.
5. Лундышев Д. С. Видовой состав и экологическая структура жесткокрылых насекомых (Insecta, Coleoptera) в консорции гнезд птиц закрытого типа предполесской и полесской провинций Беларуси // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. прыродазнаўчых навук. 2009. № 2 (33). С. 99–106.
6. Белоусова Н. М. Функциональная структура микроценозов гнезд синантропных птиц в условиях Южного Приморья // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2011. Вып. 16, № 15 (10). С. 48–54.
7. Глацунская-Бабенко Л. В. *Ixodes lividus* Koch как представитель норвых клещей иксодид // Эктопаразиты. М. : Моск. ун-та, 1956. Т. 3. С. 21–105.
8. Золотов П. Е. О распространении клещей *Ixodes lividus* Koch в Ленинградской области // Паразитология. 1972. Т. 6, № 4. С. 393.
9. Золотов П. Е., Букер В. П. Жизненный цикл *Ixodes lividus* в условиях Ленинградской области // Паразитология. 1976. Т. 10, № 4. С. 376–378.
10. Борисова В. И. Гамазовые клещи гнезд птиц Волжско-Камского заповедника // Паразитология. 1977. Т. 11, № 2. С. 141–146.
11. Борисова В. Н. К структуре гнездо-норвых ценозов ласточек // Паразитология. 1978. Т. 12, № 5. С. 377–382.
12. Якименко В. В., Богданов И. И., Тагильцев А. А. Членистоногие убежищного комплекса в колониальных по-



- селениях береговой ласточки на территории Западной Сибири и Восточного Казахстана // Паразитология. 1991. Т. 25, № 1. С. 39–47.
13. Kristofik J., Sustek S., Gajdos P. Arthropods in nests of the Sand Martin (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) in South Slovakia // *Biologia*, Bratislava. 1994. Vol. 49, № 5. P. 683–690.
 14. Матросов А. Н., Чекашов В. Н., Поршаков А. М., Яковлев С. А., Шилов М. М., Кузнецов А. А., Захаров К. С., Князева Т. В., Мокроусова Т. В., Толоконникова С. И., Удовиков А. И., Красовская Т. Ю., Шарова И. Н., Кресова У. Я., Кедрова О. В., Попов Н. В., Щербакова С. А., Кутырев В. В. Условия циркуляции вируса и предпосылки формирования природных очагов лихорадки Западного Нила в Саратовской области // Проблемы особо опасных инфекций. 2013. № 3. С. 17–22.
 15. Захаров К. С. Формирование природных и антропоургических очагов лихорадки Западного Нила в Саратовской области: дис. ... канд. биол. наук. Саратов, 2019. 192 с.
 16. Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Яковлев С. А. Первая находка иксодового клеща *Ixodes lividus* Koch, 1844 (Ixodidae) в Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Аникина. Саратов, 2018. Вып. 15. С. 76–77.
 17. Сажнев А. С., Поршаков А. М., Корнеев М. Г. Новый для фауны Саратовской области вид Histeridae (Insecta: Coleoptera) из нор *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Аникина. Саратов, 2018. Вып. 15. С. 107–108.
 18. Кондратьев Е. Н. К фауне гамазовых клещей гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) Саратовской области // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Аникина. Саратов, 2019. Вып. 16. С. 90–92.
 19. Кондратьев Е. Н. К фауне насекомых гнезд береговой ласточки (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) Саратовской области // Природа Симбирского Поволжья : сб. науч. тр. XXI межрегион. науч.-практ. конф. «Естественнонаучные исследования в Симбирском – Ульяновском крае». Вып. 20. Ульяновск : Изд-во «Корпорация технологий продвижения», 2019. С. 151–156.
 20. Сажнев А. С., Кондратьев Е. Н. Материалы по фауне жесткокрылых-нидиолов (Insecta: Coleoptera) из нор ласточек-береговушек *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) Саратовской области // Полевой журнал биолога. 2019. Т. 1, № 4. С. 193–197. DOI: 10.18413/2658-3453-2019-1-4-193-197
 21. Завьялов Е. В., Табачишин В. Г., Якушев Н. Н., Мосолова Е. Ю., Шляхтин Г. В., Кошкин В. А., Хучраев С. О., Угольников К. В. Птицы севера Нижнего Поволжья. Кн. IV. Состав орнитофауны. Саратов : Изд-во Саратовского университета, 2009. 268 с.
 22. Беляченко А. В. Особенности гнездования птиц береговых обрывов и оврагов Приволжских венцов // Рус. орнитол. журн. 2016. Т. 25, Экспресс-выпуск 1354. С. 4046–4059.
 23. Спиридонов С. Н., Кузнецова Н. С. Биотопическое размещение и численность полевого и домового воробьев в населенных пунктах городского типа Республики Мордовия // Тр. Мордов. гос. природ. заповедника им. П. Г. Смидовича. 2014. № 12. С. 435–440.
 24. Тагильцев А. А., Тарасевич Л. Н., Богданов И. И., Росолов М. А., Якименко В. В. Членистоногие нициды полевого воробья в природных очагах вирусных инфекций // Паразитология. 1984. Т. 18, № 1. С. 3–9.
 25. Stan M. *Tachyporus dispar* (Paykull, 1789) and *Haploglossa nidicola* (Fairmaire, 1852) (Coleoptera: Staphylinidae) two new mentions in the Staphylinid fauna of Romania // *Travaux du Museum National d'Histoire Naturelle "Grigore Antipa"*. 2003. Vol. 45. P. 187–192.
 26. Lundyshev D. S., Orlov I. A. Beetles of the genus *Haploglossa* Kraatz, 1856, and *Atheta* Thomson, 1858, (Coleoptera, Staphylinidae) – inhabitants of bird nests in Belarus // Вестник БарГУ. Сер. Биологические науки (общая биология). Сельскохозяйственные науки (агрономия). 2016. Вып. 4. С. 58–62.
 27. Волянский Ю. Е. Птичьи блохи в Юго-Западной Украине // Паразитология. 1967. Т. 1, № 4. С. 309–310.
 28. Traub R., Rothshild M., Haddom J. F. The Rothshild collection of fleas. The Ceratophyllidae: key to the genera and host relationships with notes of the Evolution, Zoogeography and Medical Importance. L. : Academic Press, 1983. 288 p.
 29. Cyprich D., Krumpal M., Mancosova L. Catalogue of the fleas (Siphonaptera: Insecta) on birds (Aves) of Slovakia. Bratislava ; Nitra : Vydavateľstvo NOI, 2006. 88 p.
 30. Аникин В. В., Поверенный М. Н. Установление таксономического статуса скорпионов рода *Mesobuthus* (Arachnida: Scorpiones) с территории Нижнего Поволжья на основе данных сиквенса гена COI мтДНК // Энтомологические и паразитологические исследования в Поволжье : сб. науч. тр. / под ред. В. В. Аникина. Саратов, 2017. Вып. 14. С. 20–24.

Образец для цитирования:

Корнеев М. Г., Поршаков А. М., Яковлев С. А., Матросов А. Н., Сажнев А. С. Членистоногие – обитатели нор береговой ласточки *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) на территории Саратовской области // Изв. Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 189–199. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-2-189-199>



Arthropods – Inhabitants of Burrows of the Sand Martin *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) on the Territory of the Saratov Province

**M. G. Korneev, A. M. Porshakov, S. A. Yakovlev,
A. N. Matrosov, A. S. Sazhnev**

Michail G. Korneev, <http://orcid.org/0000-0003-1867-2684>, Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia, german-1983@mail.ru

Alexander M. Porshakov, <https://orcid.org/0000-0003-3363-765X>, Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia, pam_82@mail.ru

Alexander N. Matrosov, <http://orcid.org/0000-0003-4893-7188>, Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia, anmatrosov@mail.ru

Sergey A. Yakovlev, <http://orcid.org/0000-0003-2224-8501>, Russian Research Anti-Plague Institute "Microbe", 46 Universitetskaya St., Saratov 410005, Russia, sergey2005@yandex.ru

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

The paper presents the results of nidicola fauna studies from burrows of sand martin *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) in the territory of the Krasnoarmeisk, Engels, Voskresensk, and Rovnoe Districts of the Saratov Province. 5859 specimens of arthropods belonging to 41 taxons from 26 systemic groups were collected in 97 burrows of the species. The focus is put on potential possibility of arboviral infection transmission from bank swallows to field sparrows (with participation of common ectoparasites), and through them – to humans. We report on species composition of arthropods detected in the examined burrows. Out of blood-sucking arthropods, 5 species of ectoparasites were distinguished, 4 of them can participate in the circulation of pathogenic microorganisms. For the first time in the region flea *Ceratophyllus styx* (Rothschild, 1900) and beetle *Haploglossa nidicola* (Fairmaire, 1853) (Insecta: Staphylinidae) were found. Within the inspected colonies, domination of two arthropod species has been revealed: *Androlaelaps casalis* (Berlese, 1887) и *H. nidicola*. We have analyzed the trophic structure of insecta Coleoptera communities in the examined colonies. It is shown that predator species (zoophages) prevail. Analysis of taxonomic structure has demonstrated the predominance of the beetle (Coleoptera).

Key words: burrows of sand martin, arthropods, nidicola, ectoparasites.

Received: 05.11.2019 / Accepted: 20.11.2019 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Tagil'cev A. A., Tarasevich L. N. *Chlenistonogie ubezshishchnogo kompleksa v prirodnyh ochagah arbovirusnyh infekcij* [Arthropods of the Nest Complex in Natural Focuses of Arbovirus Infections]. Novosibirsk, Nauka Publ., Sibirskoe otdelenie, 1982. 231 p. (in Russian).
2. Alekseev A. N., Dubinina E. V., Movile A. A., Toderash I. K., Tolstikov O. O. Migratory and Synanthropic Birds and Parasitic Blood-Sucking Arthropods as Components of Parasitic Foci of Transmissible Infections. *Natural and Technical Sciences*, 2008, no. 6, pp. 81–85 (in Russian).
3. Balashov Yu. S. *Parazitizm kleshchej i nasekomyh na nazemnyh pozvonochnyh* [Acari and Insect Parasitism on Terrestrial Vertebrates]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2009. 357 p. (in Russian).
4. Nel'zina E. N. Osnovnye taksonomicheskie gruppirovki organizmov, uchastvuyushchih v formirovanii gnezdonorovyh mikrobiocenozov [Main Taxonomic Groupings of Organisms Participating in the Formation of Nest-Burrow Microbiocoenoses]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1977, vol. 11, iss. 4, pp. 326–311 (in Russian).
5. Lundyshchev D. S. Species and Ecological Structure of Nidicolous Beetles (Insecta, Coleoptera) in Consortia of Nests Registered in Nest-Boxes and Cavities in Predpolesskaya and Poleskaya Provinces of Belarus. *Bulletin of the University of Brest. A series of natural sciences*, 2009, no. 2 (33), pp. 99–106 (in Russian).
6. Belousova N. M. Functional Structure of Mikrotsenosis of Nests the Synanthropic Birds in the Conditions of Southern Primorye. *Scientific Sheets. Series Natural Sciences*, 2011, iss. 16, no. 15 (10), pp. 48–54 (in Russian).
7. Glashchinskaya-Babenko L. V. *Ixodes lividus* Koch kak predstavitel' norovyh kleshchej iksodid [Ixodes lividus Koch as a Representative of Burrowing Ticks]. *Ektoparazity* [Ectoparasites]. Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta, 1956, vol. 3, pp. 21–105 (in Russian).
8. Zolotov P. E. O rasprostraneni kleshchej Ixodes lividus Koch v Leningradskoj oblasti [On the Distribution of the Tick Ixodes lividus Koch (Ixodes plumbeus Leach) in the Leningrad District]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1972, vol. 6, no. 4, pp. 393 (in Russian).
9. Zolotov P. E., Buker V. P. Zhiznennyj cikl Ixodes lividus v usloviyah Leningradskoj oblasti [The Life Cycle of Ixodes lividus Koch from the Leningrad Region]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1976, vol. 10, no. 4, pp. 376–378 (in Russian).
10. Borisova V. I. Gamazovye kleshchi gnezdo ptic Volzhskokamskogo zapovednika [Gamasid Mites from the Nests of Birds of the Volga–Kama State Reserve]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1977, vol. 11, no. 2, pp. 141–146 (in Russian).
11. Borisova V. N. K strukture gnezdo-norovyh cenozov lastochek [On the Structure of nest-burrow Coenoses of Martins]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1978, vol. 12, no. 5, pp. 377–382 (in Russian).
12. Yakimenko V. V., Bogdanov I. I., Tagil'cev A. A. Chlenistonogie ubezshishchnogo kompleksa v kolonial'nyh poseleniyah beregovoy lastochki na territorii Zapadnoj Sibiri i Vostochnogo Kazahstana [Arthropods of the nest complex in Colonies of Sand Martin in West Siberia and South Kazakhstan]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1991, vol. 25, no. 1, pp. 39–47 (in Russian).
13. Kristofik J., Sustek S., Gajdos P. Arthropods in Nests of the Sand Martin (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) in South Slovakia. *Biologia, Bratislava*, 1994, vol. 49, no 5, pp. 683–690.



14. Matrosov A. N., Chekashov V. N., Porshakov A. M., Yakovlev S. A., Shilov M. M., Kuznetsov A. A., Zaharov K. S., Knyazeva T. V., Mokrousova T. V., Tolokonnikova S. I., Udovikov A. I., Krasovskaya T. Yu., Sharova I. N., Kresova U. Ya., Kedrova O. V., Popov N. V., Shcherbakova S. A., Kutuyev V. V. Conditions for Virus Circulation and Premises for Natural West Nile Fever Foci Formation in the Territory of the Saratov Region. *Problems of Particularly Dangerous Infections*, 2013, no. 3, pp. 17–22 (in Russian).
15. Zaharov K. S. *Formirovanie prirodnyh i antropourgicheskikh ochagov lihoradki Zapadnogo Nila v Saratovskoy oblasti*. [The Formation of Fatural and Fnthropourgic Foci of West Nile Fever in Saratov Region]. Diss. Dr. Sci. (Biol.). Saratov, 2019. 192 p. (in Russian).
16. Korneev M. G., Porshakov A. M., Yakovlev S. A. First Finding of *Ixodes Lividus* Koch, 1844 (Ixodidae) Tick in the Saratov Province. V. V. Anikin, ed. *Entomological and Parazitological Investigations in Povolzh'e Region: Collected proceedings*, Saratov, 2018, iss. 15, pp. 76–77 (in Russian).
17. Sazhnev A. S., Porshakov A. M., Korneev M. G. New Species of Histeridae (Insecta: Coleoptera) From Burrows of *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) for the Fauna of Saratov Province. V. V. Anikin, ed. *Entomological and Parazitological Investigations in Povolzh'e Region: Collected proceedings*. Saratov, 2018, iss. 15, pp. 107–108 (in Russian).
18. Kondrat'ev E. N. K To the Mites Fauna of Sand Martin (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) Nests of Saratov Province. V. V. Anikin, ed. *Entomological and Parazitological Investigations in Povolzh'e Region: Collected proceedings*. Saratov, 2019, iss. 16, pp. 90–92 (in Russian).
19. Kondrat'ev E. N. K faune nasekomyh gnezd beregovoj lastochki (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) Saratovskoj oblasti [To the Insects Fauna of Sand Martin (*Riparia riparia* Linnaeus, 1758) Nests of Saratov Province]. *Priroda Simbirskogo Povolzh'ya: sb. nauch. tr. XXI mezhhregion. nauch.-prakt. konf. «Estestvennonauchnye issledovaniya v Simbirskom – Ul'yanovskom krae»* [The Nature of the Simbirsk Volga Region. Proceedings of the XXI Interregional Scientific-Practical Conference “Natural Science Research in Simbirsk – Ulyanovsk Region”]. Ul'yanovsk, Izd-vo «Korporaciya tekhnologij prodvizheniya», 2019, iss. 20, pp. 151–156 (in Russian).
20. Sazhnev A. S., Kondratiev E. N. Data on the Fauna of Beetles-Nidicoles (Insecta: Coleoptera) from Nests of Sand Martin (*Riparia riparia*) (Aves: Hirundinidae) of Saratov Province. *Field Biologist Journal*, 2019, vol. 1, no. 3, pp. 193–197 (in Russian). DOI: 10.18413/2658-3453-2019-1-4-193-197
21. Zavyalov E. V., Tabachishin V. G., Yakushev N. N., Mosolova E. Yu., Shlyakhtin G. V., Koshkin V. A., Khurchev S. O., Ugolnikov K. V. *Ptitsy severa Nizhnego Povolzh'ya. Kniga 4. Sostav ornitofauny* [Birds of the North of the Lower Volga. Book 4. Composition of Avifauna]. Saratov, Izd-vo Sarat. un-ta, 2009. 248 p. (in Russian).
22. Belyachenko A. V. Features of Breeding biology of birds of riverside's precipices and slopes of ravines of Privolchskie Venzi. *The Russian Journal of Ornithology*, 2016, vol. 25, iss. 1354, pp. 4046–4059 (in Russian).
23. Spiridonov S. N., Kuznecova N. S. Biotopic Distribution and Number of Tree and House Sparrows in the Inhabited Locality of the City Type of the Republic of Mordovia. *Proceedings of the Mordovia State Nature Reserve*, 2014, no. 12, pp. 435–440 (in Russian).
24. Tagil'cev A. A., Tarasevich L. N., Bogdanov I. I., Rosolov M. A., Yakimenko V. V. Chlenistonogie nidikoly polevogo vorob'ya v prirodnyh ochagah virusnyh infekcij [Tree Sparrows and Their Arthropod Nidicoles in Natural Foci of Viral Infections]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1984, vol. 18, no. 1, pp. 3–9 (in Russian).
25. Stan M. *Tachyporus dispar* (Paykull, 1789) and *Haploglossa nidicola* (Fairmaire, 1852) (Coleoptera: Staphylinidae) two new mentions in the Staphylinid fauna of Romania. *Travaux du Museum National d'Histoire Naturelle “Grigore Antipa”*, 2003, vol. 45, pp. 187–192.
26. Lundyshev D. S., Orlov I. A. Beetles of the genus *Haploglossa* Kraatz, 1856, and *Atheta* Thomson, 1858, (Coleoptera, Staphylinidae) – inhabit-ants of bird nests in Belarus. *BarSU Herald. Series: Biological Sciences. Agricultural Sciences*, 2016, iss. 4, pp. 58–62.
27. Voljansky Ju. E. Ptich'i blohi v Yugo-Zapadnoj Ukraine [The Bird Fleas in South-Western Ukraine]. *Parazitologiya* [Parazitology], 1967, vol. 1, no. 4, pp. 309–310 (in Russian).
28. Traub R., Rothshild M., Haddom J. F. *The Rothshild collection of fleas. The Ceratophyllidae: key to the genera and host relationships with notes of the Evolution, Zoogeography and Medical Importance*. London, Academic Press, 1983. 288 p.
29. Cyprich D., Krumpal M., Mancosova L. *Catalogue of the fleas (Siphonaptera: Insecta) on birds (Aves) of Slovakia*. Bratislava, Nitra, NOI Publ., 2006. 88 p.
30. Anikin V. V., Poverennyj M. N. Establishing the Taxonomy Status of Scorpions of the Genus *Mesobuthus* (Arachnida: Scorpiones) from the Territory of Lower Volga Region Based on the dates of Nucleotide Sequences of COI Gene (MTDNA). V. V. Anikin, ed. *Entomological and Parazitological Investigations in Povolzh'e Region: Collected proceedings*, Saratov, 2017, iss. 14, pp. 20–24 (in Russian).

Cite this article as:

Korneev M. G., Porshakov A. M., Yakovlev S. A., Matrosov A. N., Sazhnev A. S. Arthropods – Inhabitants of Burrows of the Sand Martin *Riparia riparia* (Linnaeus, 1758) (Aves: Hirundinidae) on the Territory of the Saratov Province. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 189–199 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-189-199>



УДК 504.06

Изучение эффективности использования сапрофитного штамма бактерий *Bacillus pumilus* для утилизации ксенобиотиков I–II класса опасности



Д. М. Успанова, О. В. Нечаева, Н. Ф. Шуршалова, В. В. Каменева, А. Р. Бычков

Успанова Динара Марзагалеевна, аспирант кафедры «Экология», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., dinarka_-14@mail.ru

Нечаева Ольга Викторовна, доктор биологических наук, профессор кафедры «Экология», Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., olgav.nechaeva@rambler.ru

Шуршалова Наталья Фердинандовна, кандидат биологических наук, доцент кафедры микробиологии и физиологии растений, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, francissella@rambler.ru

Каменева Виктория Владимировна, студент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., cameneva2012@yandex.ru

Бычков Александр Русланович, студент, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А., alexbychkov9756@gmail.com

На модели иловых осадков разного возраста и почв, загрязненных нефтепродуктами, изучена утилизирующая способность сапрофитной бактерии *Bacillus pumilus*. Установлено, что через 7 дней после внесения в образцы иловых отложений культуры *B. pumilus* происходило повышение содержания массовой концентрации ионов меди, кадмия и свинца с последующим снижением в динамике через 21 день экспозиции бактерий. Массовая концентрация ионов цинка в образцах илов снижалась в динамике в течение всего времени эксперимента. Внесение культуры *B. pumilus* в техногенно-измененные почвы, содержащие нефтепродукты, способствовало достоверному снижению их массовой концентрации, наиболее выраженной к 20-му дню эксперимента. Полученные результаты позволяют рассматривать *B. pumilus* в качестве эффективного и безопасного компонента при разработке комплексных биопрепаратов для реабилитации антропогенно измененных почв.

Ключевые слова: *Bacillus pumilus*, тяжёлые металлы, нефтепродукты, биодеструкция.

Поступила в редакцию: 02.02.2020 / Принята: 20.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-200-206>

В последние годы техногенное загрязнение является одним из ведущих факторов антропогенной нагрузки на окружающую природную среду, связанной с хозяйственной деятельностью человека. Среди множества загрязняющих

веществ особую роль играют отходы I–II класса опасности, в частности тяжелые металлы и нефтепродукты, значительная часть которых попадает в почву [1]. Это приводит к снижению продуктивности земель, нарушению структуры почвы и угнетению почвенных биоценозов [2].

Для решения данной проблемы могут быть использованы разнообразные подходы, связанные, например, с выемкой загрязненных почв и размещением их на специальных полигонах для дальнейшей рекультивации или использования физико-химических методов, которые в основном не обеспечивают полное удаление поллютантов, способствуя их стабилизации в почве [3, 4]. Кроме низкой эффективности и отсутствия экологической безопасности, данные методы экономически невыгодны [5].

Наиболее перспективной в этом отношении является биорекультивация, преимущества которой заключаются в способности микроорганизмов к полной минерализации органических ксенобиотиков и относительно низкой стоимости проводимых мероприятий [6–9]. Лимитирующими факторами биодegradации являются температура, влажность и высокая концентрация ксенобиотика, оказывающего ингибирующее действие на деятельность микроорганизмов, обеспечивающих естественное самоочищение [10].

Существует два подхода к биодegradации ксенобиотиков и восстановлению экосистем [11]:

1) активизация аборигенной микрофлоры путем создания оптимальных условий для ее развития;

2) введение в загрязненную экосистему активных микроорганизмов-деструкторов в виде биопрепаратов.

Коммерческие биопрепараты, предлагаемые на сегодняшний день, в основном направлены на утилизацию определенного поллютанта, хотя зачастую техногенно-измененные почвы содержат целый комплекс загрязняющих веществ.

В связи с этим целью данной работы явилось изучение эффективности использования сапрофитного штамма бактерий *Bacillus pumilus* для утилизации тяжелых металлов и нефтепродуктов и обоснование возможности его использования в качестве компонента комплексного биопрепарата для биоремедиации.



Материалы и методы

Исследования проводили на базе НОЦ «Промышленная экология» Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю. А. (СГТУ).

Объектом исследования явились образцы илов и нефтезагрязненных почв, полученных с полигона (Московская область, с. Колонтаево). Предварительно исследуемые образцы почв и иловых осадков автоклавировали при 1 атм для уничтожения аборигенной микрофлоры, в том числе и спорогенной.

Измерение массовой концентрации ионов тяжёлых металлов проводили согласно стандартной методике на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04» [12]. Для оценки концентрации ионов меди, кадмия, свинца и цинка исследовали шесть образцов иловых отложений: № 1–3 – хранились на иловых площадках с 2009 г., № 4 – с 2012 г., № 5 и № 6 – с 2015 г.

Пробоподготовку исследуемых образцов почв и определение в них массовой концентрации нефтепродуктов проводили с использованием концентратомера КН-2, № 17664-98 согласно стандартной методике [13]. Результат определения содержания нефтепродуктов в почве $X_{\text{изм}}$ (мг/кг) рассчитывают по формуле:

$$X_{\text{изм}} = C_{\text{изм}} \times V \times V_2 \times V_{\text{элюат}} / M \times V_1 \times V_{\text{ал}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{изм}}$ – показания прибора, мг/дм³; M – масса навески образца для анализа, кг; V – суммарный объем экстракта, дм³; V_1 – объем экстракта, взятый для разбавления, дм³; V_2 – объем экстракта, полученный после разбавления, дм³; $V_{\text{ал}}$ – объем аликвоты экстракта, введенной в хроматографическую колонку, дм³; $V_{\text{элюат}}$ – объем элюата, полученного после пропускания экстракта через колонку, дм³.

Контролем служили образцы почвы, отобранные в с. Шевыревка, Татищевского района Саратовской области, так как на данной территории нет промышленных предприятий и загрязненность почв низкая.

В качестве экспериментальной модели для разработки биопрепарата для комплексной реабилитации антропогенно-измененных почв использовали штамм бактерий *Bacillus pumilus* из коллекции кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Проведенные ранее исследования позволили установить его высокую ферментативную и антагонистическую активность, а также биологическую безопасность [14, 15]. В исследованиях использовали

суточную культуру бактерий, выращенных на мясопептонном агаре при температуре 28° С, из которой готовили взвесь в физиологическом растворе по стандарту мутности 10 ЕД (ГИСК им. Л. А. Тарасевича – ныне Научный центр экспертизы средств медицинского применения), которую в дальнейшем добавляли в исследуемые образцы почвы из расчета 1 мл на 100 г материала.

Статистическую обработку результатов проводили с применением пакета прикладных программ Statistica 6.0 (for Windows; «Stat Soft Inc.», США), Statgraph (Version 2.6; Coulter), Microsoft Excel 2003 (for Windows XP). Статистические результаты считались достоверными при $p \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Оценка массовой концентрации ионов меди, кадмия, цинка и свинца в исследуемых образцах иловых осадков показала отсутствие превышений по показателям предельно допустимой концентрации (ПДК) (рис. 1–3). Установлено, что на начальных этапах экспозиции штамма *B. pumilus* (через 7 дней) во всех пробах илов происходило повышение содержания массовой концентрации ионов меди, кадмия и свинца с последующим снижением в динамике.

Вероятно, это связано с тем, что бактерии благодаря высокой ферментативной активности сначала расщепляли сложные молекулы, что приводило к высвобождению ионов тяжёлых металлов, а затем вовлекали их в метаболические процессы, в результате чего наблюдалось постепенное снижение концентрации ионов тяжёлых металлов во всех пробах.

Анализ содержания массовой концентрации ионов цинка в иловых осадках показал, что внесение в пробы *B. pumilus* приводило к постепенному снижению их концентрации в течение времени эксперимента (рис. 4).

Содержание нефтепродуктов в исходном образце почвы составляло 2217±10,4 мг/кг (рис. 5). Было установлено, что экспозиция штамма *B. pumilus* в течение 10 дней приводила к незначительному (в 1,18 раз) снижению массовой концентрации нефтепродуктов в почве по сравнению с контролем. Вероятно, это связано с токсическим действием нефтепродуктов на клетки микроорганизмов и их адаптацией к действию поллютанта. Через 20 дней экспозиции массовая концентрация нефтепродуктов в почве снижалась в 5,9 раза, а через 30 дней – в 10,3 раза по сравнению с контролем. Эффективное снижение массовой концентрации нефтепродуктов в почве свидетельствует об углеводородокисляющей способности данного микроорганизма.

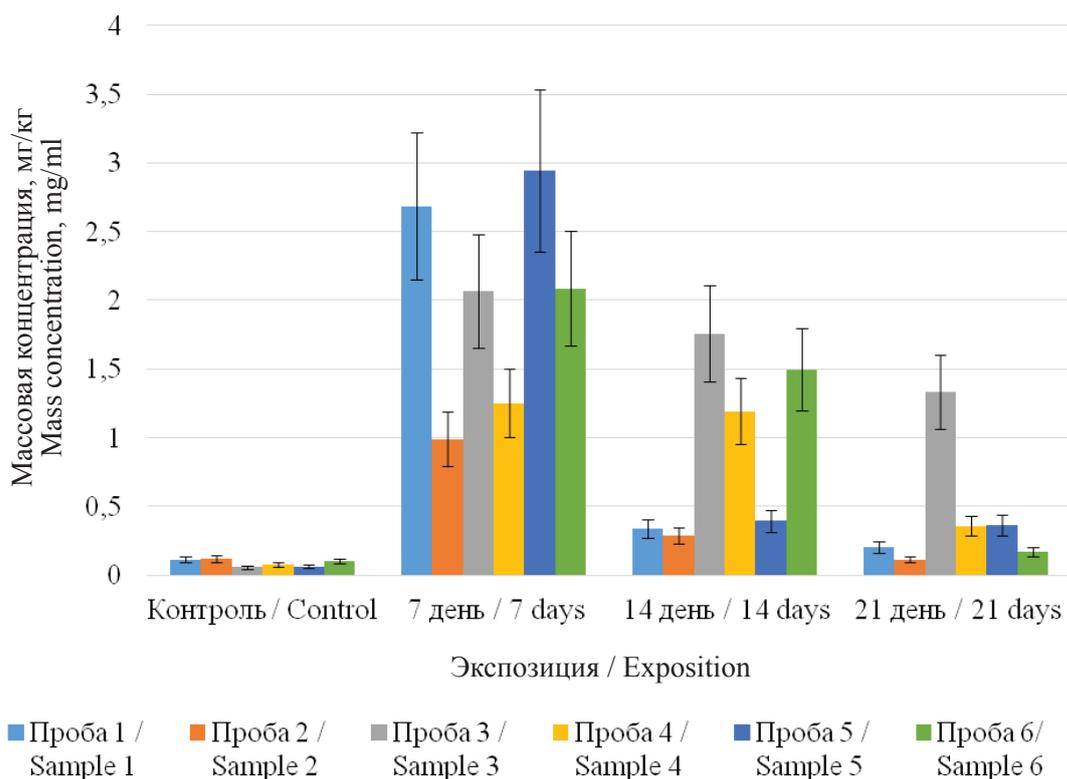


Рис. 1. Динамика изменения массовой концентрации Cu^{2+} в пробах иловых осадков (цвет online)
Fig. 1. Dynamics of changes in mass concentration of Cu^{2+} in silt sediment samples (color online)

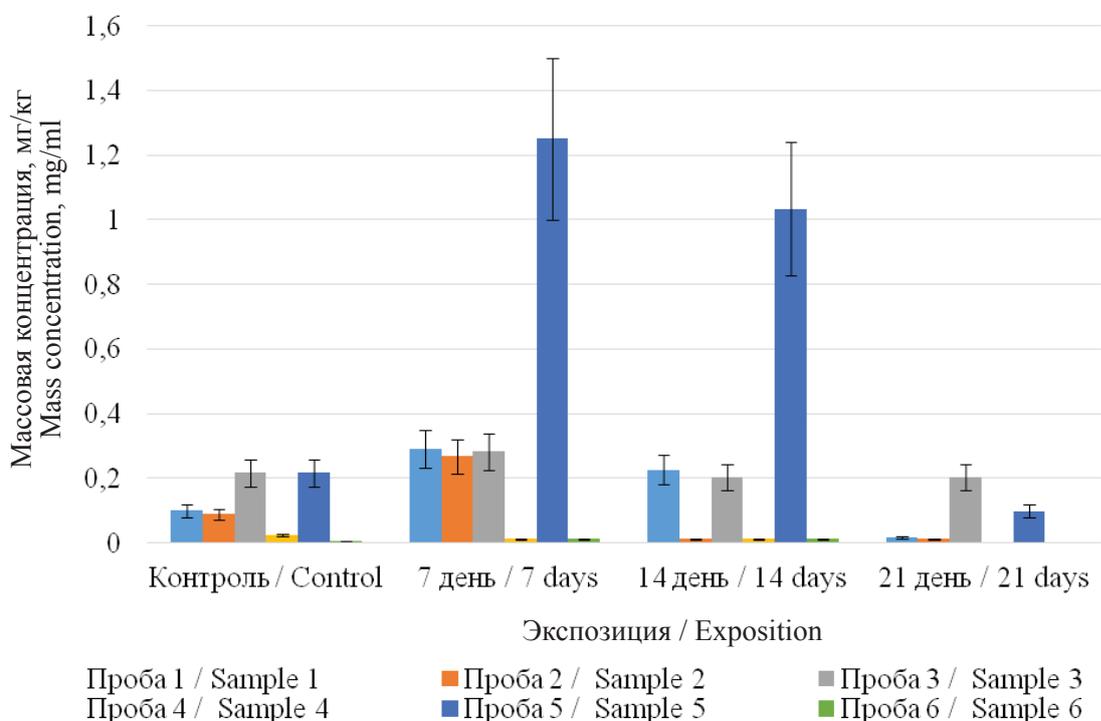


Рис. 2. Динамика изменения массовой концентрации Cd^{2+} в пробах иловых осадков (цвет online)
Fig. 2. Dynamics of changes in mass concentration of Cd^{2+} in silt sediment samples (color online)

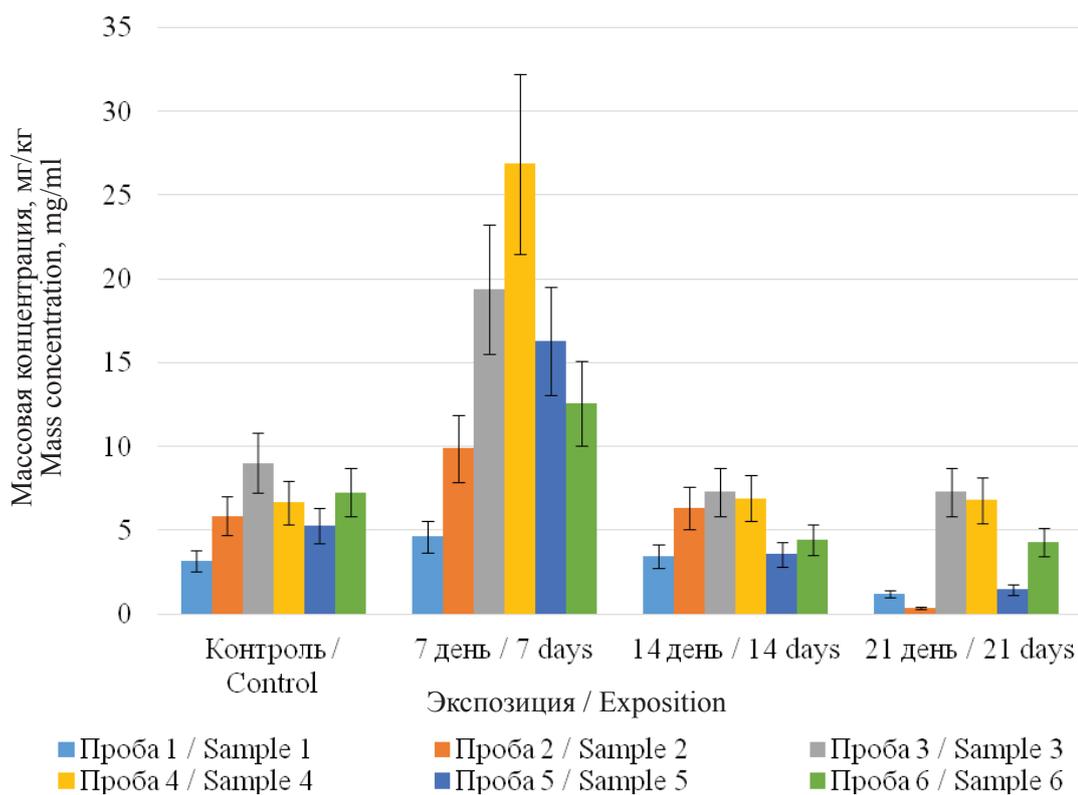


Рис. 3. Динамика изменения массовой концентрации Pb²⁺ в пробах иловых осадков (цвет online)
 Fig. 3. Dynamics of changes in mass concentration of Pb²⁺ in samples of silt sediments (color online)

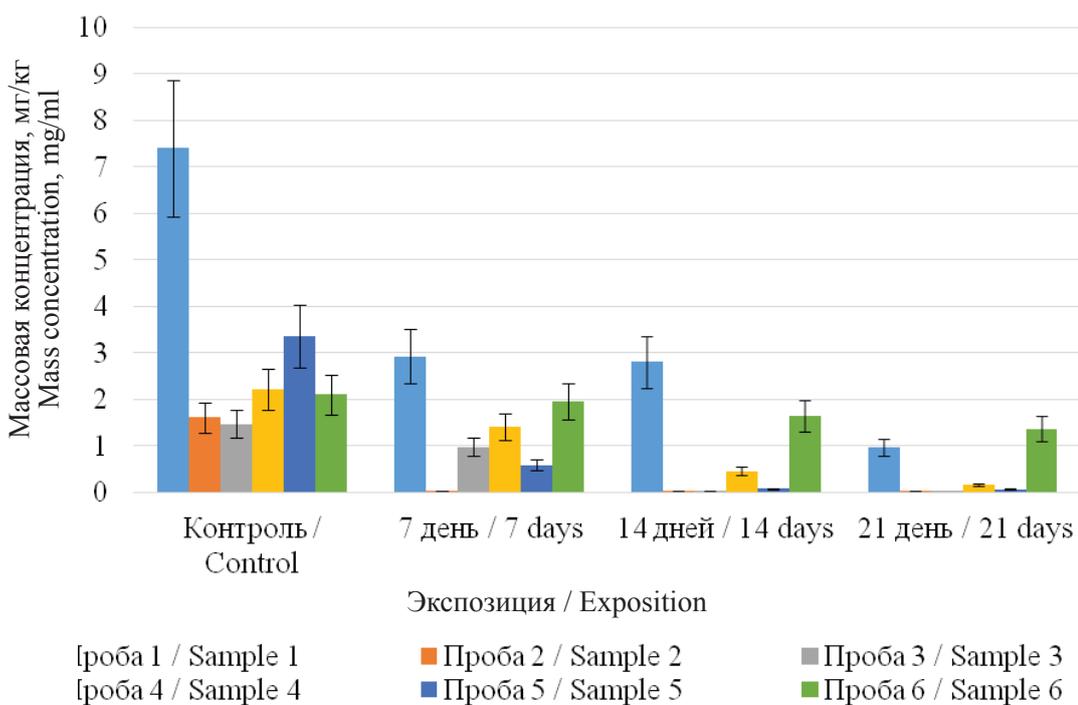


Рис. 4. Динамика изменения массовой концентрации Zn²⁺ в пробах иловых осадков (цвет online)
 Fig. 4. Dynamics of changes in the mass concentration of Zn²⁺ in samples of silt sediments (color online)

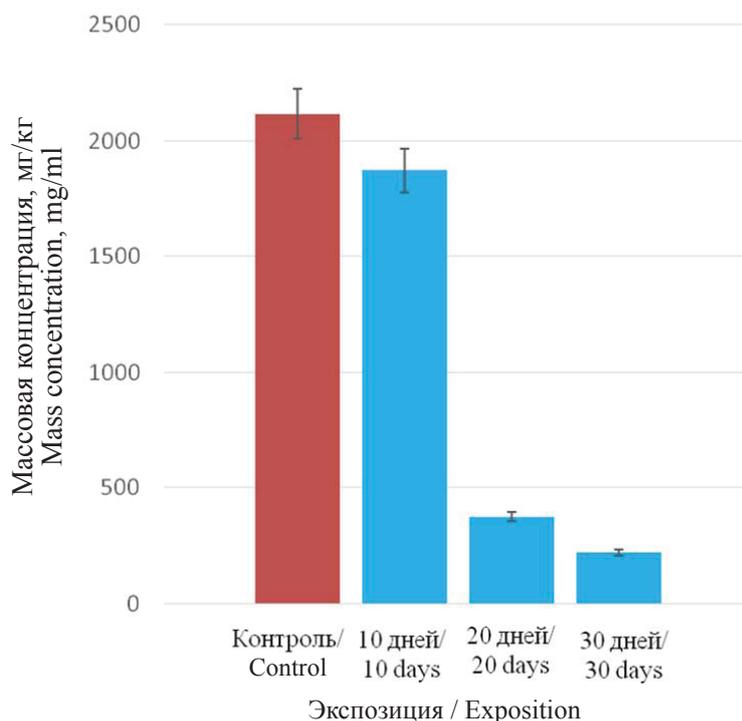


Рис. 5. Динамика изменения массовой концентрации нефтепродуктов в исследуемом образце почвы

Fig. 5. Dynamics of changes in the mass concentration of oil products in the studied soil sample

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение штамма бактерий *B. pumilus* в качестве биодеструктора способствует достоверному снижению массовой концентрации тяжелых металлов в иловых отложениях и нефтепродуктов в нефтезагрязненных почвах в динамике. Полученные результаты позволяют рассматривать данный микроорганизм в качестве эффективного и безопасного компонента при разработке комплексных биопрепаратов для реабилитации антропогенно измененных почв.

Список литературы

1. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В. Загрязнение почв тяжелыми металлами. М. : Изд-во МГУ, 2012. 305 с.
2. Деградация и охрана почв / под общ. ред. акад. РАН Г. В. Добровольского. М. : Изд-во МГУ, 2002. 654 с.
3. Оборин А. А., Хмурчик В. Т., Илларионов С. А., Маркарова М. Ю., Назаров А. В. Нефтезагрязненные биогеоценозы (Процессы образования, научные основы восстановления, медико-экологические проблемы). Пермь, Изд-во Перм. гос. ун-та, 2008. 511 с.
4. Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review // Engineering Geology. 2001. Vol. 60. P. 371–380. DOI: 10.1016/S0013-7952(00)00117-4
5. Заболотских В. В., Танких С. Н., Васильев А. В. Технологические подходы к детоксикации и биовосстановлению нефтезагрязненных земель // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2018. Т. 20, № 5 (3). С. 341–351.
6. Кураков А. В., Ильинский В. В., Котелевцев С. В., Садчиков А. П. Биоиндикация и реабилитация экосистем при нефтяных загрязнениях. М. : Трафикон, 2006. 336 с.
7. Мурзаков Б. Г. Экологическая биотехнология для нефтегазового комплекса. М. : Изд-во МГУ, 2005. 200 с.
8. Kuppusamy S., Thavamani P., Venkateswarlu K., Lee Y. B., Naidu R., Megharaj M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils : technological constraints, emerging trends and future directions // Chemosphere. 2017. № 168. P. 944–968. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.115
9. Xiong B., Zhang Y., Hou Y., Arp H. P. H., Reid B. J., Cai C. Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar // Chemosphere. 2017. № 182. P. 316–324. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.020
10. Белоусова Н. И., Шкидченко А. Н. Деструкция нефтепродуктов различной степени конденсации микроорганизмами при пониженных температурах // Прикладная биохимия и микробиология. 2004. Т. 40, № 3. С. 312–316.
11. Кузнецов А. Е., Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии. М. : Мир, 2006. 504 с.



12. ПНД Ф 14.1: 2:4.149-99 Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в пробах питьевой, природных и очищенных сточных вод на полярографе электрохимическим датчиком «Модуль ЕМ-04». М., 2005. URL: <http://docs.cntd.ru/document/437151096> (дата обращения: 20.01.20).
13. ПНД Ф 14.1.272-2012 Методика (метод) измерений массовой концентрации нефтепродуктов в пробах сточных вод методом ик-спектрофотометрии с применением концентратометров серии КН. М., 2017. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293775/4293775499.htm> (дата обращения: 20.01.20).
14. Дементьева Н. А., Шуршалова Н. Ф., Нечаева О. В., Каменева В. В. Изучение микробного состава иловых осадков и выбор наиболее перспективных штаммов бактерий-деструкторов // Научные труды национального парка «Хвалынский»: сб. науч. ст. по материалам IV Междунар. науч.-практ. конф. Саратов; Хвалынский: ООО «Амирит», 2017. С. 103–107.
15. Филиппов И. Д., Шуршалова Н. Ф., Петерсон А. М. Антагонистическая активность штаммов *Bacillus pumilus*, выделенных из отработанных активных илов, в отношении санитарно-значимых микроорганизмов // Тенденции развития науки и образования. 2019. № 51, ч. 6. С. 30–33.

Образец для цитирования:

Успанова Д. М., Нечаева О. В., Шуршалова Н. Ф., Каменева В. В., Бычков А. Р. Изучение эффективности использования сапрофитного штамма бактерий *Bacillus pumilus* для утилизации ксенобиотиков I–II класса опасности // Изв. Саратовского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 200–206. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-200-206>

Study of the Effectiveness of Using a Saprophytic Strain of Bacteria *Bacillus pumilus* for the Disposal of Xenobiotics of Hazard Class I–II

D. M. Uspanova, O. V. Nechaeva, N. F. Shurshalova, V. V. Kameneva, A. R. Bychkov

Dinara M. Uspanova, <https://orcid.org/0000-0002-3745-9494>, Yuri Gagarin State Technical University, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, dinarka_-14@mail.ru

Olga V. Nechaeva, <https://orcid.org/0000-0003-3331-1051>, Yuri Gagarin State Technical University, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, olgav.nechaeva@rambler.ru

Natalya F. Shurshalova, <https://orcid.org/0000-0002-8416-8649>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, francissella@rambler.ru

Viktoriya V. Kameneva <https://orcid.org/0000-0002-7676-3587>, Yuri Gagarin State Technical University, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, cameneva2012@yandex.ru

Aleksandr R. Bychkov <https://orcid.org/0000-0003-4381-4859>, Yuri Gagarin State Technical University, 77 Polytechnicheskaya St., Saratov 410054, Russia, alexbychkov9756@gmail.com

Using the model of silt sediments of different ages and soils contaminated with oil products, the utilizing ability of the saprophytic bacterium *Bacillus pumilus* was studied. It was established that 7 days after the introduction of silt sediment samples of *B. pumilus* culture into the samples, there was an increase in the mass concentration of copper, cadmium and lead ions, followed by a decrease in the dynamics after 21 days of bacterial exposure. The mass concentration of zinc ions in the sludge samples decreased in dynamics over the entire duration of the experiment. The introduction of the *B. pumilus* culture into technologically altered soils containing petroleum products contributed to a significant decrease in their mass concentration, most pronounced by the

20th day of the experiment. The results obtained make it possible to consider *B. pumilus* as an effective and safe component in the development of complex biologics for the rehabilitation of anthropogenically modified soils.

Keywords: *Bacillus pumilus*, heavy metals, oil products, biodegradation.

Received: 02.02.2020 / Accepted: 20.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Vodyanitsky Yu. N., Ladonin D. V. *Zagryazneniye pochvy tyazhelymi metallami* [Soil Pollution by Heavy Metals]. Moscow, Izd-vo MGU, 2012. 305 p. (in Russian).
2. Dobrovolsky G. V., ed. *Degradatsiya i okhrana pochvy* [Soil Degradation and Protection]. Moscow, Izd-vo MGU, 2002. 654 p. (in Russian).
3. Oborin A. A., Khmurchik V. T., Illarionov S. A., Markarova M. Yu., Nazarov A. V. *Neftezagryaznennyye biogeotsenozy (Pratsessy obrazovaniya, nauchnyye osnovy vosstanovleniya, mediko-ekologicheskiye problemy)* [Oil-contaminated biogeocenoses (Education processes, the scientific basis for restoration, medical and environmental problems)]. Perm, Izd-vo Perm. un-ta, 2008. 511 p. (in Russian).
4. Mulligan C. N., Yong R. N., Gibbs B. F. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology*, 2001, vol. 60, pp. 371–380. DOI: [10.1016/S0013-7952\(00\)00117-4](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00117-4)
5. Zabolotskikh V. V., Tankikh S. N., Vasiliev A. V. Technological approaches to detoxification and bioremediation of oil-contaminated lands. *Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2018, vol. 20, no. 5 (3), pp. 341–351 (in Russian).
6. Kurakov A. V., Ilyinsky V. V., Kotelevtsev S. V., Sadchikov A. P. *Bioindikatsiya i reabilitatsiya ekosistem pri*



- neftyanykh zagryazneniyakh* [Bioindication and rehabilitation of ecosystems during oil pollution]. Moscow, Trafikon Publ., 2006. 336 p. (in Russian).
7. Murzakov B. G. *Ekologicheskaya biotekhnologiya dlya neftegazovogo kompleksa* [Environmental biotechnology for the oil and gas industry]. Moscow, Izd-vo MGU, 2005. 200 p. (in Russian).
 8. Kuppusamy S., Thavamani P., Venkateswarlu K., Lee Y. B., Naidu R., Megharaj M. Remediation approaches for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) contaminated soils: technological constraints, emerging trends and future directions. *Chemosphere*, 2017, no. 168, pp. 944–968. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.10.115
 9. Xiong B., Zhang Y., Hou Y., Arp H. P. H., Reid B. J., Cai C. Enhanced biodegradation of PAHs in historically contaminated soil by *M. gilvum* inoculated biochar. *Chemosphere*, 2017, no. 182, pp. 316–324. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.020
 10. Belousova N. I., Shkidchenko A. N. Destruction of oil products of varying degrees of condensation by microorganisms at low temperatures. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2004, vol. 40, no. 3, pp. 312–316. (in Russian).
 11. Kuznetsov A. E., Gradova N. B. *Nauchnyye osnovy ekobiotekhnologii* [Scientific Foundations of Ecobiotechnology]. Moscow, Mir Publ., 2006. 504 p. (in Russian)
 12. PND F 14.1: 2:4.149-99 *Metodika vypolneniya izmereniy massovoy kontsentratsii ionov medi, svintsy, kadmiya i tsinka v probakh pit'yevoy, prirodnykh i ochishchennykh stochnykh vod na polyarografe elektrokhimicheskim datchikom "Modul' EM-04"* [PND F 14.1: 2: 4.149-99 Methodology for measuring the mass concentration of copper, lead, cadmium and zinc ions in samples of drinking, natural and purified wastewater on a polarograph using an EM-04 module electrochemical sensor]. Moscow, 2005. Available at: <http://docs.cntd.ru/document/437151096> (accessed 20 January 2020). (in Russian).
 13. PND F 14.1.272-2012 *Metodika (metod) izmereniy massovoy kontsentratsii nefteproduktov v probakh stochnykh vod metodom ik-spektrofotometrii s primeneniye kontsentratomerov serii KN* [PND F 14.1.272-2012 Methodology (method) for measuring the mass concentration of oil products in wastewater samples by IR spectrophotometry using concentrators of the KN series]. Moscow, 2017. Available at: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293775/4293775499.htm> (accessed 20 January 2020) (in Russian).
 14. Dementieva N. A., Shurshalova N. F., Nechaeva O. V., Kameneva V. V. Izucheniye mikrobnogo sostava ilovykh osadkov i vybor naiboleye perspektivnykh shtammov bakteriy-destruktorov [The study of the microbial composition of sludge and the selection of the most promising strains of bacteria-destructors]. *Nauchnyye trudy natsional'nogo parka "Khvalynskiy": sb. nauch. st. po materialam IV Mezhdunar. nauchn.-prakt. konf.* [Scientific works of the national park "Khvalynsky": coll. of sci. art. on the materials of the IV International scientific-practical conference]. Saratov, Khvalynsk, OOO "Amirit" Publ., 2017, pp. 103–107 (in Russian).
 15. Filippov I. D., Shurshalova N. F., Peterson A. M. Antagonistic activity of *Bacillus pumilus* strains isolated from spent activated sludge in relation to sanitary-significant microorganisms. *Trends in the Development of Science and Education*, 2019, no. 51, part 6, pp. 30–33 (in Russian).

Cite this article as:

Uspanova D. M., Nechaeva O. V., Shurshalova N. F., Kameneva V. V., Bychkov A. R. Study of the Effectiveness of Using a Saprophytic Strain of Bacteria *Bacillus pumilus* for the Disposal of Xenobiotics of Hazard Class I–II. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 200–206 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-200-206>



УДК 504.064

Исследование параметров флуоресценции хлорофилла и флуктуирующей асимметрии листьев древесного растения – *Quercus castanefolia* С. А. Мей. в условиях города Баку, Азербайджан



Р. Н. Мамедова

Мамедова Роза Назим гызы, докторант кафедры биоэкологии факультета экологии и почвоведения, Бакинский государственный университет, roza2919@mail.ru

В статье представлены результаты исследования морфометрических и физиологических показателей листьев древесного растения – каштанелистный дуб (*Quercus castanefolia* С. А. Мей.). Исследование проводилось в условиях города Баку – столице Республики Азербайджан, с целью оценки биоиндикативных свойств и перспективности использования этого растения в экологическом мониторинге и озеленении города. Для проведения сравнительного анализа результатов пробы листьев были собраны на территориях города, различающихся по степени экологического загрязнения. Морфометрические параметры исследовались посредством метода флуктуирующей асимметрии билатеральных морфологических признаков листьев. Было установлено, что повышение уровня антропогенного загрязнения среды приводит к увеличению значения показателей флуктуирующей асимметрии листьев каштанелистного дуба. Параллельно с морфологическими параметрами исследовалась и функциональная активность фотосистемы II фотосинтетического аппарата листьев на основе анализа параметров индукционных кривых миллисекундной компоненты замедленной флуоресценции хлорофилла а. Сравнивались интенсивности отдельных фаз, а также отношение интенсивности фаз миллисекундной компоненты замедленной флуоресценции хлорофилла а к интенсивности стационарного уровня. Обнаружена вариация этих показателей в зависимости от разной степени техногенной нагрузки на среду произрастания данного растения. В условиях экологического риска наблюдается подавление как быстрой, так и медленной фазы и понижается эффективность процесса фотосинтеза. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что каштанелистный дуб может быть использован в качестве растения монитора, для экспресс-диагностики качества среды, так как исследуемые морфо-физиологические параметры проявляют чувствительность к стрессовым воздействиям среды.

Ключевые слова: биоиндикация, флуоресценция хлорофилла, флуктуирующая асимметрия.

Поступила в редакцию: 06.11.2019 / Принята: 10.12.2019 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-207-211>

Введение

Загрязнение окружающей среды является острой экологической проблемой, особенно в городских и промышленных районах как наиболее

индустриализированных и урбанизированных экосистемах. Поэтому актуальной задачей является поиск объективных и достаточно простых в исполнении методов ранней диагностики техногенного загрязнения природной среды. Для интегральной биоиндикационной оценки качества среды уже зарекомендовавшим себя, эффективным и быстрым тест-методом является изучение показателей флуктуирующей асимметрии (ФА) морфологических признаков листьев растений, которые могут являться индикатором состояния среды [1–3]. ФА билатерально симметричных органов – это внешнее проявление нестабильности развития организма под действием стрессовых факторов. Чем выше показатель ФА, тем ниже уровень гомеостаза развития организма. В то же время у растений одним из самых чувствительных физиологических процессов к действию любых экологических и антропогенных факторов является процесс фотосинтеза. Фотосинтетический аппарат, имеющий огромную поверхность контакта со средой, в первую очередь и в наибольшей степени подвергается неблагоприятным воздействиям загрязнения среды [4]. Для прогнозирования качества среды необходимо получение экспресс-информации, которая позволила бы уже на ранних этапах диагностировать изменение клеточного метаболизма под влиянием внешних факторов, задолго до того, как результат этих внешних воздействий на организм проявится в видимых признаках. Отвечая этим требованиям современные биофизические методы экспресс-диагностики состояния клеток [5]. Один из таких биофизических методов, способных давать оперативную информацию о физиологическом состоянии фотосинтетического аппарата, – это регистрация различных параметров флуоресценции хлорофилла [6–10].

Целью данной научной работы было исследование стабильности развития морфологических параметров и физиологического состояния листьев для определения перспективности использования этих растений в экологическом мониторинге города Баку.



Материалы и методы

Объектами исследования были листья древесного растения из семейства Буковые (Fagaceae), рода Дуб (*Quercus*) – каштанолистный дуб (*Quercus castaneifolia* С. А. Мей.). Это дерево достигает в высоту 40 м. Листья плотные, кожистые, удлинненно-обратноовальные, продолговато-ланцетные, с 7–15 боковыми зубцами. Является довольно теневыносливым, морозостойким, устойчивым к засухе и сильным ветрам растением. Используются для озеленения города Баку в парках, садах, скверах как декоративное растение [11].

Пробы листьев *Q. Castaneifolia* были собраны с 2 площадок, отличающихся по степени экологической загрязненности, на территории города Баку. Во всех местах сбора при помощи GPS были определены географические координаты территорий исследования. Условно-чистый (контрольный) участок был расположен на охраняемой территории Центрального Ботанического сада Национальной академии наук Азербайджана (НАНА) (40°21'22.4"N 49°48'52.6"E). Как относительно экологически загрязненная, рискованная зона была выбрана территория парка в Ясамальском районе (40°22'24.8"N 49°48'45.0"E), расположенная вблизи автомобильных дорог с интенсивным транспортным потоком и окруженная застройками.

Исследования проводились с 2014 по 2017 г., с трехкратной повторностью. Оценка стабильности развития морфологических параметров проводилась методом ФА билатеральных морфологических признаков листьев. В качестве измеряемого билатерального морфологического признака была выбрана максимальная длина от главной жилки до правого и левого края листовидной пластинки. Результаты измерений были обработаны программным пакетом, специально созданным на основе языке программирования JAVA SCRIPT (ECMA Script 6) [12–15]. Сбор материала и измерения проводились общепринятыми методами [16].

Для оценки физиологического состояния листьев регистрировались индукционные кривые миллисекундной компоненты замедленной флуоресценции хлорофилла а (мсЗФ хл. а) листьев. На основе анализа этих кривых оценивалась функциональная активность фотосистемы II (ФС II). Для регистрации индукционных кривых мсЗФ хл. а интактных листьев была использована фотометрическая установка с фосфороскопом [17–19]. Оценка состояния фотосинтетического

аппарата листьев деревьев из обеих пробных площадок, различающихся по степени экологической загрязненности, производилась по характеру изменения различных фаз индукционной кривой мсЗФ хл. а [20, 21]. Листья были собраны на пробных площадках с условно-одновозрастных деревьев. Были отобраны зрелые визуально неповрежденные листья примерно с одинакового яруса, расположенные на высоте 1.5–1.7 м от уровня почвы с южной стороны кроны. Листья были собраны в утренние часы (10–11 часов) и до начала работы были помещены в пакеты из черной фотобумаги. Для каждого образца выдерживалось примерно одинаковое время с момента изъятия листа до начала проведения измерений (1 ч после сбора). С каждой пробной площадки было исследовано по 3 листа. Для подготовки фигур на основе усредненных показателей индукционных кривых мсЗФ хл. а интактных листьев была использована программа Corel Draw.

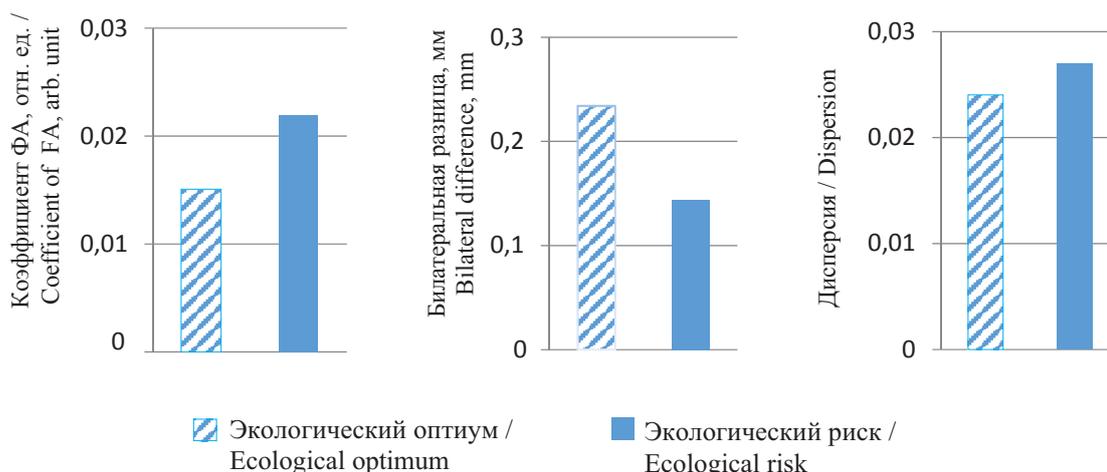
Результаты и их обсуждение

Полученные результаты свидетельствуют о том, что показатели коэффициента ФА, билатеральной разницы и дисперсии выше на территории экологического риска (рисунок). Так, в рискованной зоне среднее значение билатеральной разницы в 15,7 раз, коэффициента ФА – в 1,46, дисперсии в 1,1 раз выше по сравнению с контрольной зоной.

При повышении уровня техногенного загрязнения среды повышается и уровень нарушения стабильности развития морфогенеза листьев, что выражается в повышении уровня отклонения исследуемого морфометрического признака от строгой билатеральной симметрии.

В нижеследующей таблице показаны количественные показатели кинетических кривых мсЗФ хл. а в листьях каштанолистного дуба, произрастающих на отличающихся по степени загрязнения территориях. Эти показатели в зависимости от места произрастания заметно отличаются. Интенсивность как быстрой фазы, так и медленной фазы индукционной кривой мсЗФ хл. а листьев дуба, растущих на экологически рискованной территории, уменьшаются по сравнению с экологически оптимальной территорией.

Подавление БФ указывает на то, что исследуемый фотосинтезирующий объект находится в состоянии стресса, а это означает, что не все акцепторы электронов ФС 2 могут быть полностью восстановлены. БФ зависит в том числе и от содержания хлорофилла. Подавление МФ



Показатели флуктуирующей асимметрии листьев каштановидного дуба
Indicators of fluctuating asymmetry of leaves of chestnut-leaved oak

Параметры мсЗФхл. *a* листьев *Q. castaneifolia* и отношение интенсивности фаз мсэж-ЗЭС к интенсивности стационарного уровня, отн. ед.
Parameters msZFKhl. *a* of *Q. castaneifolia* leaves and the ratio of the phase intensity of msec-ZES to the intensity of the stationary state level, arb. unit

Зона / Zone	БФ / FP	МФ / SP	СУ / SS	БФ/СУ / FP/SS	МФ/СУ / SP/SS
Экологический оптимум / Ecological optimum	20±2	17,5±0,5	2,9±0,8	7±1,24	6,24±1,52
Экологический риск / Ecological risk	15,6±0,92	14,6±1,44	5,6±0,2	2,8±0,04	2,6±0,15

Примечание. БФ – быстрая фаза; МФ – медленная фаза; СУ – стационарный уровень.
Note. FP – fast phase; SP – slow phase; SS – stationary state level.

указывает на то, что исследуемый фотосинтезирующий объект находится в состоянии стресса, которым обусловлено нарушение электронного транспорта между *Qa* и *Qb* и остальной частью электрон-транспортной цепи. В условиях стресса высота стационарного уровня в 1,9 раз выше по сравнению с экологически оптимальной территорией, значит и эффективность процесса фотосинтеза каштановидного дуба в условиях экологического риска ниже чем в экологически оптимальных условиях.

Соотношение значения интенсивности быстрой фазы к значению стационарного уровня БФ/СУ в листьях каштановидного дуба из экологически оптимальной зоны в 2,5 раз, а соотношение значения медленной фазы к значению стационарного уровня МФ/СУ в 2,4 раз больше по сравнению с экологически рискованной зоной. Понижение этих показателей в условиях экологического стресса указывает на то, что у листьев каштановидного дуба события, происходящие как на акцепторной, так и на донорной

стороне ФС II, одинаково чувствительны к стрессовым условиям среды. Параметр МФ/СУ характеризует фотохимическую активность ФС II и чувствителен к ингибированию световой фазы фотосинтеза, что делает этот показатель эффективным средством мониторинга стрессовых воздействий окружающей среды на растение. Понижение соотношения МФ/ СУ обусловлено ингибированием ФС II и уменьшением доли реакционных центров ФС II, не способных к восстановлению *Qb*. Понижение соотношения БФ/СУ связано с нарушениями на акцепторной стороне РЦФС II.

Заключение

В ходе исследований выявлено, что повышение уровня загрязнения приводит к возрастанию уровня нестабильности развития билатеральных признаков листьев. Донорная и акцепторная стороны ФС II проявляют достаточно высокую чувствительность к стрессовому воздействию, что приводит в целом к понижению эффективности



процесса фотосинтеза в условиях экологического риска. На основании проведенных исследований сделано заключение о том, что каштановый дуб (*Quercus castaneifolia* С. А. Мей.) может быть использован в качестве растения-монитора для экспресс-диагностики качества среды, так как и морфологические и физиологические параметры листьев проявляют большую чувствительность к стрессовым воздействиям среды.

Список литературы

1. Захаров В. М., Баранов А. С., Борисов В. И., Валецкий А. В., Кряжева Н. Г., Чистякова Е. К., Чубинишвили А. Т. Здоровье среды : методика оценки. М. : Центр экологической политики России, 2000. 68 с.
2. Franiel J. Fluctuating asymmetry of *Betula pendula* Roth. leaves – an index of environment quality // Biodiv. Ros. Conserv. 2008. Vol. 9–10. P. 7–10.
3. Мамедова А. О. Фитокомпоненты в оценке и управлении качеством окружающей среды // Вестн. гос. обл. ун-та. Сер. Естественные науки. 2010. № 4. С. 58–62.
4. Григорьев Ю. С., Пахарькова Н. В., Прудникова С. В., Крючкова О. Е. Биологический контроль состояния окружающей среды : учеб. пособие по лабораторному практикуму. Красноярск : ИПК СФУ, 2008. 80 с.
5. Рубин А. Б. Биофизические методы в экологическом мониторинге // Сорос. образоват. журн. 2000. Т. 6, № 4. С. 7–13.
6. Agati G. Response of the in vivo chlorophyll fluorescence spectrum to environmental factors and laser excitation wavelength // Pure App. Opt. 1998. Vol. 7. P. 797–807.
7. Заворуева Е. Н., Заворуев В. В. Флуоресцентный мониторинг фотосинтетического аппарата мелколиственных деревьев при антропогенном воздействии // Оптика атмосферы и океана. 2006. Т. 19, № 4. С. 319–321.
8. Thach L. B., Shapcott A., Schmidt S., Critchley C. The OJIP fast fluorescence rise characterizes Craptophyllum species and their stress responses // Photosynthesis Research. 2007. May. Vol. 94, № 2. P. 423–436.
9. Нестеренко Т. В., Тихомиров А. А., Шихов В. Н. Индукция флуоресценции хлорофилла и оценка устойчивости растений к неблагоприятным воздействиям // Журн. общ. биологии. 2007. Т. 68, № 6, ноябрь–декабрь. С. 444–458.
10. Goltsev V., Zaharieva I., Chernev P., Strasser R. Delayed Chlorophyll Fluorescence as a Monitor for Physiological State of Photosynthetic Apparatus // Biotechnology & Biotechnological Equipment. 2009. Vol. 23, № 1. P. 452–457. DOI: 10.1080/13102818.2009.10818461
11. Флора Азербайджана. Баку : Изд-во АН Азербайджана, 1957. Т. VII. 646 с.
12. Van Valen L. A study of fluctuating asymmetry // Evolution. 1962. Vol. 16, № 2. P. 125–142.
13. Palmer A. R., Strobeck C. Fluctuating asymmetry as a measure of developmental stability : implications of non-normal distributions and power of statistical tests // Acta Zool. Fenn. 1992. Vol. 191. P. 57–72.
14. Лакин Т. Ф. Биометрия. М. : Высш. шк., 1990. 349 с.
15. Salvatore D., Reagle D. Theory and problems of statistics and econometrics. 2nd ed. N.Y. : McGraw-Hill, 2002. 328 p.
16. Методические рекомендации по выполнению оценки качества среды по состоянию живых существ (оценка стабильности развития живых организмов по уровню асимметрии морфологических структур). Распоряжение Росэкология от 16.10.2003. № 460-р. М., 2003. 28 с.
17. Моторин Д. Н., Венедиктов П. С., Рубин А. Б. Замедленная флуоресценция и ее использование для оценки состояния растительного организма // Изв. АН СССР. Сер. Биологическая. 1985. № 4. С. 508–520.
18. Кюрдов Б. А., Гасанов Р. А. Зависимость скорости формирования различных фаз индукционной кривой замедленной флуоресценции зеленеющих проростков пшеницы от активности фитохрома // Изв. АН Азербайджана. Сер. Биол. науки. 1988. № 5. С. 3–9.
19. Абдуллаев Х. Д., Гасанов Р. А. Биофизические механизмы стрессовых реакций. Баку : TURXAN-NPB, 2014. 208 с.
20. Gasanov R., Aliyeva S., Mamedov F. Delayed Fluorescence in a millisecond Range-a Probe for the Donor Side Induced Photoinhibition of photosystem II // Photosynthesis: overview on recent progress and future perspectives / eds. S. Hot, P. Mohanty, K. Guruprasad. New Delhi : I K International Publishing House Pvt. Ltd., 2011. P. 101–107.
21. Mahmudov Z. M., Abdullayev Kh. D., Gasanov R. A. Photoinhibition in vivo of photosystem II reactions during development of the photosystems of wheat seedling // Photosynth. Research. 2005. № 84. P. 9–14.

Образец для цитирования:

Мамедова Р. Н. Исследование параметров флуоресценции хлорофилла и флуктуирующей асимметрии листьев древесного растения – *Quercus castaneifolia* С. А. Мей. в условиях города Баку, Азербайджан // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 207–211. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-207-211>

Investigation of Chlorophyll Fluorescence Parameters and Fluctuating Asymmetry of Leaves of Woody Plant – *Quercus castaneifolia* С. А. Мей. in the City of Baku, Azerbaijan

R. N. Mamedova

Roza N. Mamedova, <https://orcid.org/0000-0001-8978-374X>, Baku State University, 23 Z. Chalilov St., AZ 1148, Baku, Azerbaijan, roza2919@mail.ru

The article presents the results of the study of morphometric and physiological parameters of the leaves of the woody plant-chestnut oak (*Quercus castaneifolia* S. A. Mey.). The study was conducted in Baku, which is the capital of the Republic of Azerbaijan, to assess the bioindicative properties and prospects of using this plant in environmental monitoring and landscaping of the city. To conduct a comparative analysis of the results, leaf samples were collected in the areas of the city that differ in the degree of environmental pollution. Morphometric parameters were investigated by the method of fluctuating asymmetry



of bilateral morphological signs of leaves. It was found that the increase in the level of anthropogenic pollution leads to an increase in the value of the fluctuating asymmetry of chestnut oak leaves. In parallel with the morphological parameters, the functional activity of photosystem II of the leaf photosynthetic apparatus was studied based on the analysis of the parameters of the induction curves of the millisecond delayed fluorescence component of chlorophyll a. The intensities of phases were compared, as well as the ratio of the phase intensity of the millisecond delayed fluorescence component of chlorophyll a to the intensity of the stationary level. The variation of these parameters depending on the different degrees of technogenic load on the plants's growing environment. Under environmental risk, both the fast and slow phases are suppressed and the efficiency of photosynthesis is reduced. Based on the obtained results, it was concluded that chestnut oak can be used as a monitor plant for rapid diagnosis of environmental quality, as the studied morpho-physiological parameters are sensitive to environmental stress.

Keywords: bioindication, chlorophyll fluorescence, fluctuating asymmetry.

Received: 06.11.2019 / Accepted: 10.12.2019 / Published: 01.06.2020

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

References

- Zakharov V. M., Baranov A. S., Borisov V. I., Valetskiy A. V., Kryazheva N. G., Chistyakova E. K., Chubinishvili A. T. *Zdorov'e sredy: metodika otsenki* [Environmental health: assessment methodology]. Moscow, Tsentr ekologicheskoi politiki Rossii, 2000. 68 p. (in Russian).
- Franiel J. Fluctuating asymmetry of *Betulapendula* Roth. leaves – an index of environment quality. *Biodiv. Ros. Conserv.*, 2008, vol. 9–10, pp. 7–10.
- Mamedova A. O. Phytocomponents in the assessment and management of environmental quality. *Bulletin of Moscow State Regional University. Series "Natural Sciences"*, 2010, no. 4, pp. 58–62 (in Russian).
- Grigoriev Yu. S., Pakharkova N. V., Prudnikova C. B., Kryuchkova O. E. *Biologicheskij kontrol' sostoyaniya okruzhayushchej sredy* [Biological control of the state of the environment]. Krasnoyarsk, IPK SFU, 2008. 80 p. (in Russian).
- Rubin A. B. Biophysical methods in environmental monitoring. *Soros Educational Journal*, 2000, vol. 6, no. 4, pp. 7–13 (in Russian).
- Agati G. Response of the in vivo chlorophyll fluorescence spectrum to environmental factors and laser excitation wavelength. *Pure App. Opt.*, 1998, vol. 7, pp. 797–807.
- Zavorueva E. N., Zavoruev V. V. Fluorescent monitoring of the photosynthetic apparatus of small-leaved trees under anthropogenic impact. *Atmospheric and Ocean Optics.*, 2006, vol. 19, no. 4, pp. 319–321 (in Russian).
- Thach L. B., Shapcott A., Schmidt S., Critchley C. The OJIP fast fluorescence rise characterizes Craptophyllum species and their stress responses. *Photosynthesis Research*, 2007, May, vol. 94, no. 2, pp. 423–436.
- Nesterenko T. V., Tikhomirov A. A., Shikhov V. N. Induction of chlorophyll fluorescence and assessment of plant resistance to unfavorable effects. *Journal of General Biology*, 2007, vol. 68, no. 6, November-December, pp. 444–458 (in Russian).
- Goltsev V., Zaharieva I., Chernev P., Strasser R. Delayed Chlorophyll Fluorescence as a Monitor for Physiological State of Photosynthetic Apparatus. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 2009, vol. 23, no. 1, pp. 452–457. DOI: 10.1080/13102818.2009.10818461
- Flora Azerbajdzhana* [Flora of Azerbaijan]. Baku, Izd-vo AN Azerbaijan, 1957, vol. VII. 646 p. (in Russian).
- Van Valen L. A study of fluctuating asymmetry. *Evolution*, 1962, vol. 16, no. 2, pp. 125–142.
- Palmer A. R., Strobeck C. Fluctuating asymmetry as a measure of developmental stability: implications of non-normal distributions and power of statistical tests. *Acta Zool. Fenn.*, 1992, vol. 191, pp. 57–72.
- Lakin T. F. *Biometriya* [Biometrics]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1990. 349 p. (in Russian).
- Salvatore D., Reagle D. *Theory and problems of statistics and econometrics*. 2nd ed. New York, McGraw-Hill, 2002. 328 p.
- Metodicheskie rekomendacii po vypolneniyu ocenki kachestva sredy po sostoyaniyu zhivyh sushchestv (ocenka stabil'nosti razvitiya zhivyh organizmov po urovnyu asimmetrii morfologicheskikh struktur). Rasporyazhenie Rosekologiya ot 16.10.2003. No. 460-p.* [Methodological recommendations for assessing the quality of the environment according to the state of living organisms (assessment of the stability of the development of living organisms according to the level of asymmetry of morphological structures). Rosekologia, order dated 16.10.2003. No. 460-p.]. Moscow, 2003. 28 p. (in Russian).
- Motorin D. N., Venediktov P. S., Rubin A. B. Slowed-down fluorescence and its use for assessing the state of a plant organism. *Bulleten of Academy of Sciences of USSR. Ser. Biology*, 1985, no. 4, pp. 508–520 (in Russian).
- Kyurdov B. A., Hasanov R. A. Dependence of the rate of formation of various phases of the induction curve of the delayed fluorescence of greening wheat seedlings on phytochrome activity. *Bulleten of Academy Science of Azerbaijan. Series of Biology*, 1988, no. 5, pp. 3–9 (in Russian).
- Abdullaev Kh. D., Hasanov R. A. *Biofizicheskie mekhanizmy stressovykh reakcij* [Biophysical mechanisms of stress reactions]. Baku, TURXAN-NPB, 2014. 208 p. (in Russian).
- Gasnov R., Aliyeva S., Mammedov F. Delayed Fluorescence in a millisecond Range-a Probe for the Donor Side Induced Photoinhibition of photosystem II. In: S. Hot, P. Mohanty, K. Guruprasad, eds. *Photosynthesis: overview on recent progress and future perspectives*. New Delhi, I K International Publishing House Pvt. Ltd., 2011, pp. 101–107.
- Mahmudov Z. M., Abdullayev Kh. D., Gasnov R. A. Photoinhibition in vivo of photosystem II reactions during development of the photosystems of wheat seedling. *Photosynth. Research*, 2005, no. 84, pp. 9–14.

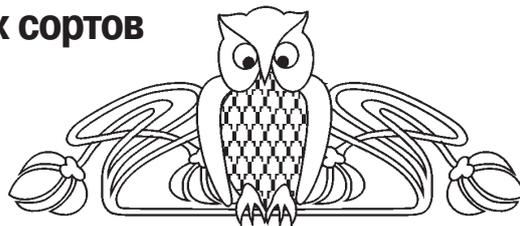
Cite this article as:

Mamedova R. N. Investigation of Chlorophyll Fluorescence Parameters and Fluctuating Asymmetry of Leaves of Woody Plant – *Quercus castaneifolia* C. A. Mey. in the City of Baku, Azerbaijan. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 207–211 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-207-211>



УДК 582.572.225:631.53:581.5

Строение соцветия и реализация семенной продуктивности различных сортов лука ветвистого (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) в условиях Московской области



М. И. Иванова, А. Ф. Бухаров, А. И. Кашлева

Иванова Мария Ивановна, доктор сельскохозяйственных наук, профессор РАН, главный научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства» Московская область, Раменский район, д. Веряя, ivanova_170@mail.ru

Бухаров Александр Федорович, доктор сельскохозяйственных наук, главный научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства», Московская область, Раменский район, д. Веряя, afb56@mail.ru

Кашлева Анна Ивановна, кандидат сельскохозяйственных наук, старший научный сотрудник отдела селекции и семеноводства, Всероссийский научно-исследовательский институт овощеводства – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства», Московская область, Раменский район, д. Веряя, vniioh@yandex.ru

Allium ramosum L. – типовой вид подрода *Butomissa* (Salisb.), секции *Butomissa*. Вид обладает довольно высокой семенной продуктивностью, которая изменяется в широких пределах. В настоящей статье представлены результаты изучения семенной продуктивности в условиях искусственного фитоценоза Московской области у четырех коммерческих сортов *A. ramosum*. На аллювиальных луговых почвах завязываемость плодов составила 88,9–95,8 %, реальная семенная продуктивность зафиксирована на уровне 3,5–18,5 г/растение, масса 1000 семян – 4,2–5,9 г. Средняя осемененность отмечена 3,0–5,9 шт./плод. Высокий репродукционный потенциал в условиях опыта свидетельствует о возможности семеноводства изученных коммерческих сортов. Сорт Китайский чеснок обладает максимальной реальной семенной продуктивностью (18,5 г/растение), при этом коэффициент реализации семенной продуктивности составил 80,4%.

Ключевые слова: *Allium ramosum* L., сорт, семенная продуктивность, масса 1000 семян, коэффициент реализации семенной продуктивности.

Поступила в редакцию: 11.02.2020 / Принята: 18.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-212-218>

Лук ветвистый или душистый (*Allium ramosum* L. = *A. odoratum* L.) является диким род-

ственником *A. tuberosum* Rottler ex Sprengel, – важного культурного растения из Восточной Азии. Оба вида относятся к небольшому разделу *A. sect. Butomissa*, который подчинен одноименному подроду *A. subgen. Butomissa* (Salisb.) [1].

В пределах естественных местообитаний *A. ramosum* является типичным луговым растением, произрастает на сухих солонцеватых и остепненных лугах, в степях, по галечникам, в долинах горных рек, на заброшенных полях, нередко как сорный вид. Родина – горы Китая, откуда вид распространился в южные районы Дальнего Востока, Среднюю и Восточную Сибирь, а также по территории Казахстана, Монголии, Японии, Кореи, Киргизии, Таджикистана [2]. Во флоре Восточной Европы *A. ramosum* появился как адвентивный вид, занесенный по железной дороге и закрепившийся в местах заноса. Косвенным подтверждением могут служить данные о произрастании вида по железнодорожным насыпям в пределах Азиатской части России [1]. С недавнего времени дикорастущие популяции этого вида отмечены в природных биоценозах Кабардино-Балкарии [3]. В Якутии встречается по долине р. Лены от верховьев до г. Якутска и в верхнем течении р. Алдан [4].

Лук ветвистый – многолетнее, травянистое корневищно-луковичное растение, особенностью которого является ремонтантный тип формирования побегов в течение всего вегетационного периода: ярко выраженная разновозрастность побегов, соцветий и цветков вследствие одновременной и очень длительной закладки как ростовых, так и цветковых почек в пределах растения и соцветия [5, 6]. В тибетской и бурятской медицине используется при лечении бронхитов, заболеваний желудочно-кишечного тракта, невралгии, аменореи, как противоглистное средство [7, 8].

Надземная часть съедобна, содержит серосодержащие аминокислоты, обладает характерным ароматом. Данный вид также целенаправленно был интродуцирован во многих регионах страны благодаря своим хозяйственно ценным качествам: декоративное, пищевое, лекарственное, медоносное значение [9–11]. В Государственный реестр селекционных дости-



жений, допущенных к использованию, на 2019 г. внесено 9 сортов. Культивируют в Японии [12], в северо-восточном Китае [13].

Большинство сортов *A. ramosum* являются автотетраплоидными ($2n = 4x = 32$), они демонстрируют высокую степень апомиксиса, скрещивание этого вида с другими широкого применения не получило [14–17].

Несмотря на то что данный вид достаточно часто встречается в луговых, степных и лесостепных фитоценозах, его запасы в природе резко сокращаются вследствие распашки и пастбищной эксплуатации угодий. Изучение плодоношения для интродуцированного вида является важнейшей задачей в условиях культуры.

Цель исследования – изучить строение соцветия и реализацию семенной продуктивности лука ветвистого (*Allium ramosum* L.) из биоколлекции Всероссийского научно-исследовательского института овощеводства – филиала Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр овощеводства», (ВНИИО – филиала ФГБНУ ФНЦО) в условиях Московской области.

Материалы и методы

Материалом для исследований послужили соцветия *A. ramosum* из биоколлекции ВНИИО – филиала ФГБНУ ФНЦО. Возраст материнских растений – 2 года. Измерения проводили на 15 модельных растениях каждого образца. Уборку соцветий провели в фазу созревания семян 20–22 сентября. Определяли высоту стрелки (см), диаметр соцветия (см), диаметр и высоту цветоноса (см), длину цветоножек нижнего, среднего и верхнего ярусов (см). Семенную продуктивность (в расчете на одно соцветие) изучали по общепринятой методике [18, 19]. При этом учитывали следующие показатели: число цветков в соцветии, число осемененных плодов в соцветии (шт.), завязываемость плодов (%), число семян в соцветии (шт.), среднюю осемененность плодов (шт./плод), массу 1000 семян (г), реальную семенную продуктивность (г/плод), потенциальную семенную продуктивность (г/плод), коэффициент реализации семенной продуктивности (%). Завязываемость плодов рассчитывали как отношение числа осемененных плодов в соцветии к числу цветков в соцветии, выраженное в процентах. Коэффициент реализации семенной продуктивности определяли как отношение реальной семенной продуктивности к потенциальной семенной продуктивности, выраженное в процентах. Об изменении коэффициента семенной продуктивности судили по показателям завязываемости и осемененности

плодов. Для определения массы семени каждого растения взвешивали на аналитических весах OHAUS Explorer Pro EP 214 С.

Статистический анализ выполнен с помощью программного приложения Excel. Определяли минимальные (X_{\min}), максимальные (X_{\max}) и средние (X_{cp}) значения показателей, их среднюю квадратическую погрешность среднего арифметического ($S_{X_{\text{cp}}}$).

Результаты и их обсуждение

Начало весеннего отрастания растений *A. ramosum* отмечено 25 апреля, конец вегетации – 26 октября, начало формирования генеративного побега – 10 июля, начало раскрытия чехлика – 22 июля, начало цветения – 26 июля, конец цветения – 15 октября, начало созревания семян – 8 августа, конец созревания семян – 25 октября. Период от начала отрастания до созревания семян 150–180 суток [20].

В условиях Московской области в первый год жизни растения развиваются медленно, обычно формируется один побег. Количество листьев на побеге составляет 4–6 шт. Весной следующего года лук душистый отрастает позднее других видов лука. Образование и рост листьев продолжается с весны до поздней осени. Растения второго года жизни формируют побегов 3–5 шт., а листьев – 13–30 шт. [5].

В наших исследованиях в условиях искусственного фитоценоза Московской области на аллювиальных луговых почвах начало весеннего отрастания двулетних растений всех изученных сортов отмечено 13–15 апреля, начало формирования генеративного побега – 25–30 мая, начало раскрытия чехлика – 1–3 июля, начало цветения 8–11 июля, конец цветения – 12–15 августа, начало созревания семян – 8–11 августа, уборка семян – 22 сентября – 25 октября. Высота генеративного побега составляет 52–60 см. Окраска цветка белая, форма звездчатая. Форма соцветия полушаровидная. Продолжительность от отрастания до уборки семян составляет 150–180 суток. Вид относится к феноритмотипу летнезеленых с вынужденным зимним покоем, к группе позднелетнецветущих. В вегетации принимают участие листья двух формаций: весенней и летне-осенней. Вегетация растений прерывается при установлении низких температур и выпадении снега. Семена овальные, полукруглые в поперечном сечении 4,0–4,5 × 2,8–3,2 мм.

У двулетних растений *A. ramosum* в культуре диаметр соцветия в среднем варьировал от 4,9 см (сорт Каприз) до 6,4 см (сорт Китайский чеснок), среднее число генеративных побегов – от



2,8 шт./растение (сорт Каприз) до 4,3 шт./растение (сорт Китайский чеснок), длина цветоножек – от 1,7 см (сорта Каприз, Ароматный и Джусай) до 2,2 см (сорт Китайский чеснок) (таблица).

Число цветков в соцветии у сорта Каприз составило 108,6 шт., Ароматный – 110 шт., Китайский чеснок – 129,4 шт., Джусай – 153,4 шт.

При этом завязываемость плодов зафиксирована на уровне 88,9, 95,8, 95,1 и 91,8% соответственно. Данный вид относится к насекомоопыляемым растениям, и завязываемость плодов зависит от факторов окружающей среды (температуры, осадков, длительного холодного ненастья) и наличия опылителей.

Изменчивость показателей, характеризующих семенную продуктивность различных сортов *Allium ramosum* L. в условиях Московской области (возраст материнских растений – 2 года)

Variability of indicators characterizing the seed productivity of various varieties of *Allium ramosum* L. in the conditions of the Moscow region (the age of the mother plants is 2 years)

Признак / Feature	X_{\min}	X_{\max}	X_{cp}	$S_{\text{Хер}}$
Каприз / Kapriz				
Диаметр соцветия, см / Inflorescence diameter, cm	4,7	5,0	4,9	0,1
Среднее число генеративных побегов, шт./растение / The average number of generative shoots, pcs / plant	2,6	3,0	2,8	0,2
Длина цветоножек, см / Length of pedicels, cm	1,4	1,9	1,7	0,2
Число цветков в соцветии, шт. / The number of flowers in the inflorescence, pcs.	90	135	108,6	18,6
Число осеменённых плодов в соцветии, шт. / The number of seeded fruits in the inflorescence, pcs.	72	129	95,6	23,0
Завязываемость плодов, % / Fruit setting, %	80,0	95,6	88,9	6,3
Число семян в соцветии, шт. / The number of seeds in the inflorescence, pcs.	220	445	297,8	13,8
Средняя осеменённость плодов, шт./плод / The average insemination of fruits, pcs./fruit	3,06	3,45	3,11	0,15
Масса 1000 семян, г / The mass of 1000 seeds, g	3,0	5,0	4,2	0,26
Реальная семенная продуктивность, г/растение / Real seed productivity, g / plant	1,72	6,68	3,50	0,17
Потенциальная семенная продуктивность, г/растение / Potential seed productivity, g / plant	4,21	12,15	7,66	0,29
Коэффициент реализации семенной продуктивности, % / The coefficient of implementation of seed productivity, %	40,9	55,0	45,7	4,2
Китайский чеснок / Kitayskiy chesnok				
Диаметр соцветия, см / Inflorescence diameter, cm	5,4	7,3	6,4	0,7
Среднее число генеративных побегов, шт./растение / The average number of generative shoots, pcs / plant	4,1	4,5	4,3	0,2
Длина цветоножек, см / Length of pedicels, cm	2,0	2,6	2,2	0,3
Число цветков в соцветии, шт. / The number of flowers in the inflorescence, pcs.	125	133	129,4	3,2
Число осеменённых плодов в соцветии, шт. / The number of seeded fruits in the inflorescence, pcs.	118	130	123,0	4,7
Завязываемость плодов, % / Fruit setting, %	93,8	98,5	95,1	1,9
Число семян в соцветии, шт. / The number of seeds in the inflorescence, pcs.	592	910	728,6	34,8
Средняя осеменённость плодов, шт./плод / The average insemination of fruits, pcs./fruit	4,6	7,0	5,9	0,33
Масса 1000 семян, г / The mass of 1000 seeds, g	4,8	6,1	5,9	0,38
Реальная семенная продуктивность, г/растение / Real seed productivity, g / plant	11,65	24,98	18,49	1,95
Потенциальная семенная продуктивность, г/растение / Potential seed productivity, g / plant	17,22	25,56	22,98	2,22
Коэффициент реализации семенной продуктивности, % / The coefficient of implementation of seed productivity, %	67,7	97,7	80,4	5,91



Окончание таблицы / End of the table

Признак / Feature	X_{\min}	X_{\max}	$X_{\text{ср}}$	$S_{X_{\text{ср}}}$
Ароматный / Aromatnyi				
Диаметр соцветия, см / Inflorescence diameter, cm	4,8	5,2	5,0	0,2
Среднее число генеративных побегов, шт./растение / The average number of generative shoots, pcs / plant	3,3	3,5	3,1	0,2
Длина цветоножек, см / Length of pedicels, cm	1,5	1,8	1,7	0,1
Число цветков в соцветии, шт. / The number of flowers in the inflorescence, pcs.	88	159	110	29,6
Число осемененных плодов в соцветии, шт. / The number of seeded fruits in the inflorescence, pcs.	85	151	105,2	27,5
Завязываемость плодов, % / Fruit setting, %	94,8	96,6	95,8	0,9
Число семян в соцветии, шт. / The number of seeds in the inflorescence, pcs.	232	492	314,0	106,5
Средняя осеменённость плодов, шт./плод / The average insemination of fruits, pcs./fruit	2,73	3,26	2,98	0,20
Масса 1000 семян, г / The mass of 1000 seeds, g	3,3	7,1	4,5	1,0
Реальная семенная продуктивность, г/растение / Real seed productivity, g / plant	2,53	12,23	4,38	0,27
Потенциальная семенная продуктивность, г/растение / Potential seed productivity, g / plant	5,75	23,71	9,21	0,44
Коэффициент реализации семенной продуктивности, % / The coefficient of implementation of seed productivity, %	44,0	51,6	47,6	2,5
Джусай / Dzhusai				
Диаметр соцветия, см / Inflorescence diameter, cm	5,0	5,2	5,1	0,5
Среднее число генеративных побегов, шт./растение / The average number of generative shoots, pcs / plant	3,0	3,7	3,5	0,2
Длина цветоножек, см / Length of pedicels, cm	1,7	1,8	1,7	0,1
Число цветков в соцветии, шт. / The number of flowers in the inflorescence, pcs.	115	193	153,4	34,8
Число осемененных плодов в соцветии, шт. / The number of seeded fruits in the inflorescence, pcs.	105	179	140,6	30,9
Завязываемость плодов, % / Fruit setting, %	88,8	94,6	91,8	3,3
Число семян в соцветии, шт. / The number of seeds in the inflorescence, pcs.	335	610	464,4	93,8
Средняя осеменённость плодов, шт./плод / The average insemination of fruits, pcs./fruit	3,19	3,41	3,30	0,2
Масса 1000 семян, г / The mass of 1000 seeds, g	3,5	5,6	4,4	0,7
Реальная семенная продуктивность, г/растение / Real seed productivity, g / plant	3,52	12,64	7,15	0,4
Потенциальная семенная продуктивность, г/растение / Potential seed productivity, g / plant	7,25	23,99	14,17	0,9
Коэффициент реализации семенной продуктивности, % / The coefficient of implementation of seed productivity, %	48,6	52,7	50,5	3,1

Средняя осеменённость плодов зафиксирована от 2,98 шт./плод (сорт Ароматный) до 5,9 шт./плод (сорт Китайский чеснок).

Реальная возможность образования семян у сорта Каприз составила в среднем 3,5 г на растение, Ароматный – 4,38 г/растение, Джусай – 7,15 г/растение, Китайский чеснок – 18,49 г/растение; потенциальная – 7,66, 9,21, 14,17 и 22,98 г/растение соответственно. Коэффициент

реализации семенной продуктивности был в пределах 45,7 % (сорт Каприз) – 80,4 % (сорт Китайский чеснок). Очевидно, что реальная семенная продуктивность максимальна у сортов, имеющих много цветков в соцветии и высокий процент завязываемости плодов.

Одним из важнейших этапов изучения репродуктивной биологии является установление семенной продуктивности растений. Нами



определены генотипические (масса 1000 семян) и паратипические (масса и число семян в соцветии) признаки семенных особей. На основании данных, представленных в таблице, вид обладает довольно высокой семенной продуктивностью, которая изменяется в широких пределах. Минимальная масса 1000 семян отмечена у сорта Каприз (4,2 г), максимальная – у сорта Китайский чеснок (5,9 г).

При исследовании интродуцентов, определении перспективности культивирования видов в новых условиях встает вопрос о выявлении возможности их воспроизводства. Семена цветковых растений являются основными элементами системы адаптивных или репродуктивных стратегий. В природных биоценозах Кабардино-Балкарии в соцветии *A. ramosum* число цветков составило 34–62 шт., число плодов – 27–59 шт. При этом потенциальная семенная продуктивность была на уровне 164–355 шт./растение, реальная семенная продуктивность – 96–268 шт./растение [3]. В условиях Якутии в природе высота генеративного побега составила 35–45 см, в культуре – 52 см; диаметр соцветия – 3,8–4,4 см и 4,6 см; число цветков в соцветии – 20–43 шт. и 41 шт. соответственно [21]. В условиях Башкирии при интродукции высота генеративного побега составила 62 см, диаметр соцветия 4,5–6,0 см, число цветков в соцветии 78 шт., число плодов в соцветии – 57 шт., число семян в плоде – 3,8 шт., потенциальная семенная продуктивность – 469 шт./растение, реальная семенная продуктивность – 219 шт., процент семинафикации – 48,4 % [22]. Таким образом, выявленные морфометрические характеристики генеративной сферы обследованных нами сортов сопоставимы с литературными данными по другим популяциям, исследованным другими российскими учеными в области интродукции луков многолетних. В условиях интродукции семенная продуктивность всех испытанных коммерческих сортов *A. ramosum* оказалась выше, чем у природных популяций.

Заключение

Изучение и сохранение биоразнообразия является одним из главных задач в биологических исследованиях. Анализ направленности изменений показателей семенной продуктивности в условиях искусственного фитоценоза *ex situ* Московской области показал, что у четырех коммерческих сортов *A. ramosum* завязываемость плодов составила 88,9–95,8 %, реальная семенная продуктивность – 3,5–18,5 г/растение, масса 1000 семян – 4,2–5,9 г. Выявлена средняя осемененность, значение которой составило 3,0–

5,9 шт./плод. Высокий репродукционный потенциал в условиях опыта свидетельствует о возможности семеноводства изученных коммерческих сортов.

В сравнении с тремя изученными сортами сорт Китайский чеснок обладает максимальной реальной семенной продуктивностью (18,5 г/растение) за счет максимального числа генеративных побегов (4,3 шт./растение), числа цветков в соцветии (129,4 шт.) и массы 1000 семян (5,9 г). При этом коэффициент реализации семенной продуктивности у этого сорта оказался выше в 1,6–1,8 раза в зависимости от сорта.

Знание особенностей стратегий жизни *A. ramosum* может служить важным инструментом в организации мониторинга состояния их ценопопуляций, разработке комплекса научно-обоснованных мероприятий по рациональному использованию, охране, восстановлению, интродукции, в проведении биомониторинга состояния экосистем, а также в объяснении закономерностей формирования растительного покрова в пределах конкретных территорий. Особенно это важно для видов *Allium*, имеющих ценные хозяйственные признаки и использующиеся как в селекционно-генетических работах, так и в других отраслях народного хозяйства (медицине, фармакологии, садово-парковом дизайне и др.).

Список литературы

1. Seregin A. P., Korniak T. *Allium ramosum* L. (Amaryllidaceae), a neglected alien in the European flora and its oldest record from Poland // *Phytotaxa*. 2013. Vol. 134, № 1. P. 61–64. DOI: 10.11646/phytotaxa.134.1.6
2. Введенский А. И. Род *Allium* L. // Флора СССР. Л.: Изд-во АН СССР, 1935. Т. 4. С. 112–280.
3. Чадаева В. А., Ценкова Н. Л. *Allium ramosum* L. (Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) – новый инвазивный вид во флоре Кавказа // *Экологический вестник Северного Кавказа*. 2018. Т. 14, № 3. С. 74–79.
4. Данилова Н. С., Борисова С. З., Иванова Н. С. Декоративные растения Якутии: атлас-определитель. М.: ЗАО «Фитон+», 2012. 248 с.
5. Межвидовая гибридизация овощных растений (*Allium* L. – лук, *Daucus* L. – морковь, *Capsicum* L. – перец). М.: Изд-во ВНИИССОК, 2013. 188 с.
6. Штайнерт Т. В., Алилуев А. В., Авдеев Л. М., Гринберг Е. Г. Создание и использование генофонда луковых растений в Сибири // *Овощи России*. 2018. № 3. С. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2018-3-16-21>
7. Шретер А. И. Лекарственная флора советского Дальнего Востока. М.: Медицина, 1975. 328 с.
8. Дикорастущие полезные растения флоры Монгольской Народной Республики. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1985. 235 с.



9. Голубкина Н. А., Середин Т. М., Молчанова А. В., Кошелева О. В. Сравнительная оценка показателей антиоксидантной активности некоторых видов многолетних луков // Овощи России. 2018. № 5 (43). С. 73–76. DOI: 10.18619/2072-9146-2018-5-73-76
10. Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Балеев Д. Н., Бухарова А. Р., Кашлева А. И., Середин Т. М., Разин О. А. Биохимический состав листьев видов *Allium* L. в условиях Московской области // Достижения науки и техники АПК. 2019. Т. 33, № 5. С. 47–50. DOI: 10.24411/0235-2451-2019-10511
11. Фомина Т. И., Кукушкина Т. А. Содержание биологически активных веществ в надземной части некоторых видов лука (*Allium* L.) // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 177–184.
12. Kojima A., Nagato Y. Pseudogamous embryogenesis and the degree of parthenogenesis in *Allium tuberosum* // Sex. Plant Reprod. 1992. Vol. 5. P. 72–78.
13. Choi H. J., Oh B. U. A new species and a new combination of *Allium* sect. Rhizirideum (Alliaceae) from northeastern China and Korea // Brittonia 2010. Vol. 62. P. 199–205.
14. Zhao Y. T., Xu J. M. A chromosomal study of eight species in *Allium* sect. Rhizirideum G. Don in China // Acta Phytotaxonomica Sinica. 1994. Vol. 32. P. 165–172.
15. Shang Z. Y., Li R. J., Cui T. C., Xu J. M. Studies on chromosomes of eight species of *Allium* from China // Acta Phytotaxonomica Sinica. 1997. Vol. 35. P. 434–444.
16. Zhou S. D., He X. J., Yu Y., Xu J. M. Karyotype studies on twenty-one populations of eight species in *Allium* section Rhizirideum // Acta Phytotaxonomica Sinica. 2007. Vol. 45. P. 207–216.
17. Yamashita K., Tsukazaki H., Kojima A. Interspecific hybrids between amphimictic diploid Chinese chive (*Allium ramosum* L.) and *A. scabriscapum* Bois. et Ky. // Journal of the Japanese Society for Horticultural Science (Japan). 2006. Vol. 74, iss. 2. P. 127–133.
18. Вайнагий И. В. К методике изучения семенной продуктивности растений // Бот. журн. 1974. Т. 59, № 6. С. 826–831.
19. Бухаров А. Ф., Балеев Д. Н., Бухарова А. Р. Анализ, прогноз и моделирование семенной продуктивности овощных культур : учеб.-метод. пособие. М. : Изд-во РГАЗУ, 2013. 54 с.
20. Тухватуллина Л. А., Абрамова Л. М. Среднемноголетние фенодаты и сезонный ритм роста и развития луков в условиях интродукции // Науч. ведомости Белгород. гос. ун-та. Сер. Естественные науки. 2013. № 10 (153), вып. 23. С. 45–49.
21. Федорова А. И., Николаева О. А., Андросова Д. Н. Изменчивость морфологических признаков лука стелющегося (*Allium prostratum* Trevir.) и лука ветвистого (*Allium ramosum* L.) в природе и культуре // Политематический сетевой электронный науч. журн. Кубан. гос. аграр. ун-та. 2016. № 119. С. 627–641.
22. Тухватуллина Л. А. Интродукция и опыт размножения луков в Ботаническом саду-институте УНЦ РАН // Бюл. бот. сада им. И. С. Косенко. 1999. № 15. С. 65–66.

Образец для цитирования:

Иванова М. И., Бухаров А. Ф., Кашлева А. И. Строение соцветия и реализация семенной продуктивности различных сортов лука ветвистого (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) в условиях Московской области // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 212–218. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-212-218>

Construction of Consciousness and Implementation of Seed Productivity of Various Varieties of Branch Onion (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) in the Conditions of the Moscow Region

M. I. Ivanova, A. F. Bukharov, A. I. Kashleva

Mariya I. Ivanova, <https://orcid.org/0000-0001-7326-2157>, All-Russian Research Institute of Vegetable Production – a branch of the Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Center for Vegetable Production”, Moscow Region, Ramensky District, Vereya 500, Russia, ivanova_170@mail.ru

Alexander F. Bukharov, <https://orcid.org/0000-0003-1910-5390>, All-Russian Research Institute of Vegetable Production – a branch of the Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Center for Vegetable Production”, Moscow Region, Ramensky District, Vereya 500, Russia, afb56@mail.ru

Anna I. Kashleva, All-Russian Research Institute of Vegetable Production – a branch of the Federal State Budget Scientific Institution “Federal Scientific Center for Vegetable Production”, Moscow Region, Ramensky District, Vereya 500, Russia, vnioh@yandex.ru

Allium ramosum L. – type species of the subgenus *Butomissa* (Salisb.), Section *Butomissa*. The species has a fairly high seed productivity, which varies widely. This article presents the results of a study of seed productivity under the conditions of artificial phytocenosis of the Moscow Region in four commercial varieties of *A. ramosum*. In alluvial meadow soils, fruit setability was 88.9–95.8%, real seed productivity was fixed at 3.5–18.5 g/plant, 1000 seeds weight was 4.2–5.9 g. Average insemination was noted 3, 0–5.9 pieces/fruit. The high reproductive potential under experimental conditions indicates the possibility of seed production of the studied commercial varieties. The Chinese garlic variety has the maximum real seed productivity (18.5 g/plant), while the seed productivity sales rate was 80.4%.

Keywords: *Allium ramosum* L., variety, seed productivity, mass of 1000 seeds, coefficient of realization of seed productivity.

Received: 11.02.2020 / Accepted: 18.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Seregin A. P., Korniak T. *Allium ramosum* L. (Amaryllidaceae), a neglected alien in the European flora and its oldest record from Poland. *Phytotaxa*, 2013, vol. 134, no. 1, pp. 61–64. DOI: 10.11646/phytotaxa.134.1.6



2. Vvedensky A. I. Rod *Allium* L. [Genus *Allium* L.]. *Flora SSSR* [Flora of the USSR]. Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1935, vol. 4, pp. 112–280 (in Russian).
3. Chadaeva V. A., Tsepikova N. L. *Allium ramosum* L. (Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) – a new invasive species in the flora of the Caucasus. *Ecological Bulletin of the North Caucasus*, 2018, vol. 14, no. 3, pp. 74–79 (in Russian).
4. Danilova N. S., Borisova S. Z., Ivanova N. S. *Dekorative rastenija Jakutii: Atlas-opredelitel'*. [Ornamental plants of Yakutia: Atlas-determinant]. Moscow, ZAO Fiton +, 2012. 248 p. (in Russian).
5. *Mezhvidovaja gibrizacija ovoshhnyh rastenij (Allium L. – luk, Daucus L. – morkov', Capsicum L. – perez)* [Interspecific hybridization of vegetable plants (*Allium* L. – onion, *Daucus* L. – carrot, *Capsicum* L. – pepper)]. Moscow, Izd-vo VNISSOK, 2013. 188 p. (in Russian).
6. Steinert T. V., Aliluev A. V., Avdeenko L. M., Grinberg E. G. Creation and use of the gene pool of onion plants in Siberia. *Vegetables of Russia*, 2018, no. 3, pp. 16–21 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18619/2072-9146-2018-3-16-21>
7. Shreter A. I. *Lekarstvennaja flora sovetskogo Dal'nego Vostoka* [Medicinal flora of the Soviet Far East]. Moscow, Meditsina Publ., 1975. 328 p. (in Russian).
8. *Dikorastushhie poleznye rastenija flory Mongol'skoj Narodnoj Respubliki* [Wild useful plants of the flora of the Mongolian People's Republic]. Leningrad, Nauka Publ., Leningr. otd-nie, 1985. 235 p. (in Russian).
9. Golubkina N. A., Seredin T. M., Molchanova A. V., Kosheleva O. V. Comparative evaluation of the antioxidant activity of some types of perennial onions. *Vegetables of Russia*, 2018, no. 5 (43), pp. 73–76 (in Russian). DOI: [10.18619/2072-9146-2018-5-73-76](https://doi.org/10.18619/2072-9146-2018-5-73-76)
10. Ivanova M. I., Bukharov A. F., Baleev D. N., Bukharova A. R., Kashleva A. I., Seredin T. M., Razin O. A. The biochemical composition of the leaves of *Allium* L. species in the conditions of the Moscow region. *Achievements of Science and Technology of the Agricultural Sector*, 2019, vol. 33, no. 5, pp. 47–50 (in Russian). DOI: [10.24411/0235-2451-2019-10511](https://doi.org/10.24411/0235-2451-2019-10511)
11. Fomina T. I., Kukushkina T. A. The content of biologically active substances in the aerial parts of some types of onions (*Allium* L.). *Chemistry of Plant Raw Materials*, 2019, no. 3, pp. 177–184 (in Russian).
12. Kojima A., Nagato Y. Pseudogamous embryogenesis and the degree of parthenogenesis in *Allium tuberosum*. *Sex. Plant Reprod.*, 1992, vol. 5, pp. 72–78.
13. Choi H. J., Oh B. U. A new species and a new combination of *Allium* sect. Rhizirideum (Alliaceae) from northeastern China and Korea. *Brittonia*, 2010, vol. 62, pp. 199–205.
14. Zhao Y. T., Xu J. M. A chromosomal study of eight species in *Allium* sect. Rhizirideum G. Don in China. *Acta Phytotaxonomica Sinica*, 1994, vol. 32, pp. 165–172 (in China).
15. Shang Z. Y., Li R. J., Cui T. C., Xu J. M. Studies on chromosomes of eight species of *Allium* from China. *Acta Phytotaxonomica Sinica*, 1997, vol. 35, pp. 434–444 (in China).
16. Zhou S. D., He X. J., Yu Y., Xu J. M. Karyotype studies on twenty-one populations of eight species in *Allium* section Rhizirideum. *Acta Phytotaxonomica Sinica*, 2007, vol. 45, pp. 207–216 (in China).
17. Yamashita K., Tsukazaki H., Kojima A. Interspecific hybrids between amphimictic diploid Chinese chive (*Allium ramosum* L.) and *A. scabriscapum* Bois. et Ky. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 2006, vol. 74, iss. 2, pp. 127–133 (in Japan).
18. Vainagy I. V. On the methodology for studying the seed productivity of plants. *Botanical Journal*, 1974, vol. 59, no. 6, pp. 826–831 (in Russian).
19. Bukharov A. F., Baleev D. N., Bukharova A. R. *Analiz, prognoz i modelirovanie semennoj produktivnosti ovoshhnyh kul'tur* [Analysis, Forecast and Modeling of Seed Productivity of Vegetable Crops]. Moscow, Izd-vo RGAZU, 2013. 54 p. (in Russian).
20. Tukhvatullina L. A., Abramova L. M. Long-term average phenodates and seasonal rhythm of growth and development of onions in the conditions of introduction. *Scientific Statements of Belgorod State University. Series Natural Sciences*, 2013, no. 10 (153), vol. 23, pp. 45–49 (in Russian).
21. Fedorova A. I., Nikolaev O. A., Androsova D. N. Variability of morphological features of creeping onion (*Allium prostratum* Trevir.) And branched onion (*Allium ramosum* L.) in nature and culture. *Polytematic Network Electronic Scientific Journal of the Kuban State Agrarian University*, 2016, no. 119, pp. 627–641 (in Russian).
22. Tukhvatullina L. A. *Introdukciya i opyt razmnozhenija lukov v Botanicheskom sadu-institute UNC RAN* [Introduction and experience of onion propagation in the Botanical Garden-Institute of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences]. *Bull. bot. sada im. I. S. Kosenko*. [Bull. nerd. garden them. I. S. Kosenko]. 1999, no. 15, pp. 65–66 (in Russian).

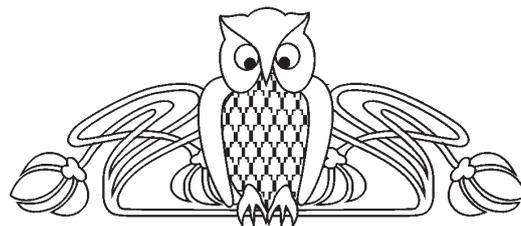
Cite this article as:

Ivanova M. I., Bukharov A. F., Kashleva A. I. Construction of Consciousness and Implementation of Seed Productivity of Various Varieties of Branch Onion (*Allium ramosum* L., Amaryllidaceae Jaume St.-Hil.) in the Conditions of the Moscow Region. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 212–218 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-212-218>



УДК 581.144

Особенности реализации донорно-акцепторных отношений при нарушении целостности зародышевой корневой системы проростка *Triticum aestivum* L.



О. Ф. Шевлягина, В. В. Коробко

Шевлягина Олеся Федоровна, студент биологического факультета, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, oshevlyagina@mail.ru

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

Объектами исследования служили растения яровой мягкой пшеницы *Triticum aestivum* L. Культивирование осуществлялось в климатоканнере при температуре $18 \pm 1^\circ\text{C}$ в условиях 16-часового фотопериода и полной этиоляции. Эксперимент проводили в следующих вариантах: удаление главного зародышевого корня; удаление кончика главного зародышевого корня; удаление придаточных корней нижнего яруса. Удаление части корневой системы растений, культивируемых в условиях 16-часового фотопериода, способствует увеличению корневого индекса, уменьшению общей длины корневой системы. При удалении главного корня и корней нижнего яруса показатель корнеобеспеченности растений, выращенных при 16-часовом фотопериоде, существенно не меняется, тогда как декапитация приводит к снижению показателя корнеобеспеченности. Нарушение целостности корневой системы этиолированных проростков приводит к снижению массы проростка и показателя корнеобеспеченности у растений, лишенных нижней пары придаточных корней; повышению корнеобеспеченности проростка при удалении главного корня. Удаление кончика главного корня способствует повышению корневого индекса, не оказывая статистически значимого влияния на длину корневой системы, массу проростка и корней, массовое соотношение корень/побег.

Ключевые слова: этиоляция, донорно-акцепторные отношения, морфогенез пшеницы, показатель корнеобеспеченности.

Поступила в редакцию: 01.02.2020 / Принята: 11.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-219-225>

Целостность растительного организма основывается на сложной системе функциональных и структурных взаимодействий его частей, специализация и дифференциация которых является результатом естественного отбора, обеспечи-

вающего наиболее эффективное выполнение отдельными частями организма своих функций.

Изучение проблемы интеграции в аспекте реализации донорно-акцепторных отношений (*source-sink*) является актуальной задачей экологии и физиологии растений [1, 2]. Несмотря на значительное количество работ по изучению донорно-акцепторных отношений у растений, до сих пор остается еще много дискуссионных аспектов проблемы, противоречий и неоднозначно трактуемых результатов экспериментальных исследований [3, 4].

Корреляции в развитии корней и надземных органов, их зависимость от условий окружающей среды являются предметом изучения многих исследователей [5–7]. Для исследования этой проблемы широко используются приемы экспериментального моделирования соотношения донора и акцептора: ограничение величины акцепторов или доноров путем их удаления [8–10], затенение целого растения или его частей [11–13] и другие. Исследование особенностей роста и развития растений при ограничении производительности ассимиляционного аппарата способствует пониманию регуляторных механизмов взаимодействия структур, оценке степени напряженности связей и характера конкуренции в донорно-акцепторной системе целого растения.

Материалы и методы

Исследования проводились на кафедре микробиологии и физиологии растений Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского. Объектом исследования служили проростки яровой мягкой пшеницы *Triticum aestivum* L. сорта Саратовская 29.

Для изучения морфогенетических аспектов интеграции побега и корневой системы растений у 3-суточных проростков удаляли часть корневой системы. Эксперимент проводили в следующих вариантах: контроль; удаление главного зародышевого корня; удаление кончика главного зародышевого корня; удаление кончика главного зародышевого корня.



дышевого корня; удаление придаточных корней нижнего яруса. Опытные и контрольные растения переносили в непрозрачные вегетационные сосуды объемом 250 мл, заполненные водой. Культивирование осуществлялось в климатикамере при температуре $18 \pm 1^\circ \text{C}$ в абсолютной темноте и при 16-часовом фотопериоде. Измеряли массу проростка, длину корневой системы и первого листа, количество корней; рассчитывали показатель корнеобеспеченности (*root-to-shoot ratio*) [14] и корневой индекс [15]. Результаты исследований подвергались статистической обработке в табличном процессоре Excel пакета MS Office 2010.

Результаты и их обсуждение

При удалении части корневой системы изменяется площадь ее поверхности, что не может не отразиться на обеспечении проростка водой и минеральными элементами; изменяется объем тканей, в которых происходит ряд химических превращений, в том числе и синтез сложных органических веществ; нарушается баланс гормонов, необходимых для нормального роста и

развития органов растения, за счет удаления верхушечной меристемы главного зародышевого корня, которая считается одним из основных мест синтеза цитокининов, участвующих в явлениях коррелятивного роста и апикального доминирования [4, 16].

Установлено, что удаление главного и придаточных корней проростков, культивируемых при 16-часовом фотопериоде, негативно влияет на накопление сухой массы побега и корня, которые у опытных растений на 18–19% ниже контрольных значений (рис. 1). При этом показатели корнеобеспеченности у опытных и контрольных растений не имеют статистически значимых отличий. Относительное массовое соотношение корней и побега, называемое корнеобеспеченностью и используемое в качестве показателя стратегии адаптации к условиям роста и развития [17], в условиях эксперимента демонстрирует способность растений регулировать соотношение корень/побег в стрессовых условиях за счет перераспределения пластических веществ между надземными и подземными органами.

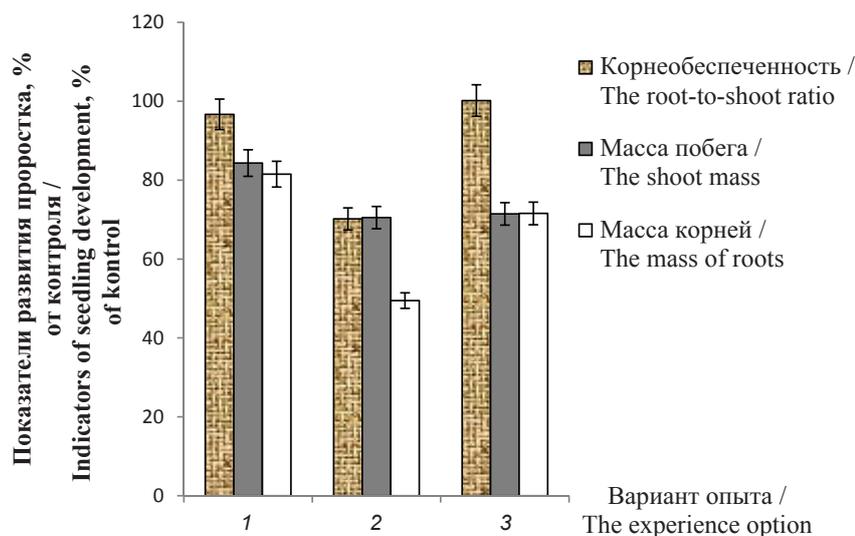


Рис. 1. Особенности роста проростков *Triticum aestivum* L. в условиях 16-часового фотопериода: 1 – удален главный зародышевый корень; 2 – удален кончик главного зародышевого корня; 3 – удалены придаточные корни нижнего яруса

Fig. 1. Features of the growth of seedlings of *Triticum aestivum* L. under a sixteen-hour photoperiod: 1 – removed the main germinal root; 2 – decapitation; 3 – removed the lower tier of germinal roots

Удаление кончика главного корня приводит к снижению показателя корнеобеспеченности. Это происходит в основном за счет уменьшения массы корневой системы (50% от контроля) и в меньшей степени зависит от массы побега (29% от контроля). Длина корневой системы

при этом снижается незначительно (таблица), а корневой индекс возрастает относительно контроля. При удалении главного и придаточных корней у растений, культивируемых при 16-часовом фотопериоде, также наблюдается увеличение корневого индекса на 8–14% по



сравнению с контролем. Соотношение длины корней опытных и контрольных проростков (индекс длины корней) часто используется для оценки потенциальной устойчивости растений в лабораторных условиях. Следует отметить, что в полевых условиях тесной связи с данным показателем и урожайностью растений не выявлено (коэффициент парной корреляции между ним и относительной урожайностью зерновых культур составляет 0.50–0.65) [17].

Прирост биомассы, как один из основных параметров роста, в значительной степени определяется развитием фотосинтезирующих органов. В условиях 16-часового фотопериода удаление

главного корня и его декапитация не оказывают статистически значимого влияния на длину первого листа, но при этом способствуют удлинению его влагалища по сравнению с контролем на 9–12% (см. таблицу). При этом длина пластинки листа составляет 80–81%, что незначительно отличается от контрольных значений. Удаление нижней пары придаточных корней оказывает ингибирующее действие на рост первого листа в длину, приводит к формированию более короткой пластинки первого листа и удлинению его влагалища. Длина пластинки листа проростков с удаленными придаточными корнями составляет 77% от контроля.

**Влияние удаления зародышевых корней на рост проростков *Triticum aestivum* L.
The effect of germinal root removal on the growth of seedlings of *Triticum aestivum* L.**

Вариант опыта / The option experience	Длина корневой системы, мм / The root length system, mm	Корневой индекс, отн. ед. / Root index, rel. un.	Длина влагалища первого листа, мм / The length the sheath of the first leaf, mm	Длина пластинки первого листа, мм / The length of the lamina of the first leaf, mm
Культивирование в условиях шестнадцатичасового фотопериода / The cultivation under sixteen-hour photoperiod				
К	217±15	1.00	34±1	158±7
1	204±10*	1.14	38±2	152±9*
2	203±9*	1.13	36±2*	156±8*
3	177±8	1.08	40±3	132±6
Культивирование в условиях этиоляции / The cultivation under etiolation conditions				
К	211±10	1.00	8±1	136±5
1	170±7	0.92	14±2	145±5*
2	225±14*	1.16	10±1*	147±5
3	128±5	0.82	14±2	132±6*

Примечание. К – контроль; 1 – удален главный зародышевый корень; 2 – удален кончик главного зародышевого корня; 3 – удалены придаточные корни нижнего яруса; * – различия между контрольными и опытными значениями недостоверны при $p < 0.05$.

Note. K – control; 1 – the main germinal root has been removed; 2 – the tip of the main germinal root is removed; 3 – adnexal roots of the lower tier removed; * – differences between control and experimental values are unreliable at $p < 0.05$.

Таким образом, удаление части корневой системы, приводящее к нарушению целостности организма, лимитированию минерального питания, нарушению гормонального баланса проростка, влияет на его рост и развитие. В условиях достаточного снабжения ассимилятами растительный организм реализует приспособительные реакции, которые за счет перераспределения пластических веществ между надземными и подземными органами обеспечивают растению устойчивое функционирование.

Известно, что корневые системы проявляют чувствительность к интенсивности света и длительности светового периода, которая обусловлена в первую очередь с обеспечением продуктами фотосинтеза. Исследования показали [18], что

при затенении посевов рост корней угнетается сильнее, чем рост побега. В нашем эксперименте – в условиях отсутствия света с момента набухания семян и последующего роста и развития проростка – масса контрольных растений в 1.6 раз меньше, чем у растений, культивированных при 16-часовом фотопериоде. Масса корневой системы в обоих условиях составляет 32–33% от массы растения, а показатель корнеобеспеченности равен 0.48 отн.ед., т.е., несмотря на изменение массы проростка в условиях недостаточного снабжения ассимилятами, массовое соотношение частей в системе корень/побег остается устойчивым.

Нарушение целостности корневой системы приводит к снижению массы проростка в целом.



Если в условиях 16-часового фотопериода в большей степени снижается масса проростков в опыте с удалением зоны роста главного корня, то в условиях этиоляции такой эффект отмечен у растений с удаленными придаточными корнями

(рис. 2). Удаление главного корня у этиолированных проростков способствует увеличению массы корневой системы на 30% относительно контроля и побега на 7%; что приводит к повышению показателя корнеобеспеченности проростков.

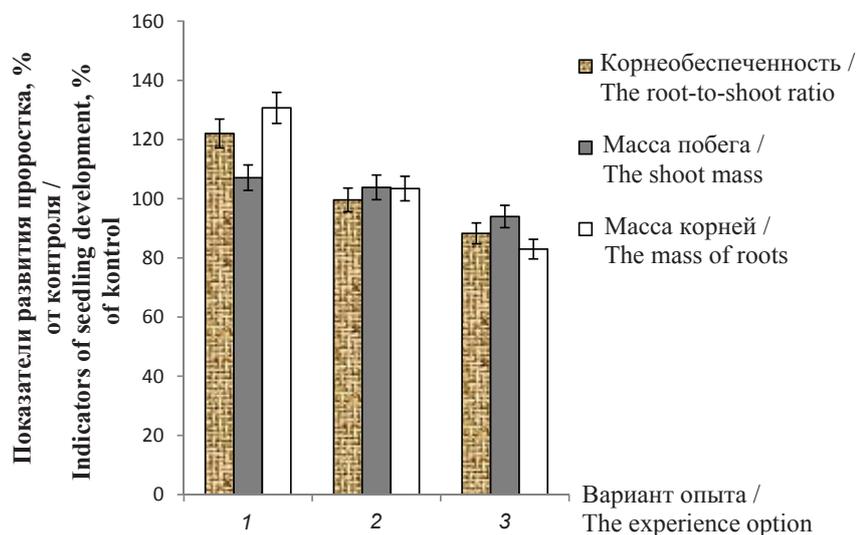


Рис. 2. Особенности роста проростков *Triticum aestivum* L. в условиях этиоляции: 1 – удален главный зародышевый корень; 2 – удален кончик главного зародышевого корня; 3 – удалены придаточные корни нижнего яруса

Fig. 2. Features of the growth of seedling *Triticum aestivum* L. upon cultivation under etiolation conditions: 1 – removed the main germinal root; 2 – decapitation; 3 – removed the lower tier of germinal roots

Значение показателя корнеобеспеченности этиолированных проростков, лишенных нижнего яруса зародышевых корней, уступает значениям в контроле, что обусловлено главным образом снижением массы корневой системы на 17% по сравнению с контролем. В условиях этиоляции декапитация к существенным изменениям массы проростков не привела, различия показателей корнеобеспеченности опытных и контрольных растений статистически не значимы. Сведения о снижении в условиях этиоляции корнеобеспеченности проростка, представленные другими исследователями [19] и полученные нами ранее [5], не противоречат результатам настоящего исследования, так как ранее было показано, что в процессе развития проростка показатель корнеобеспеченности колеблется [20].

Отметим, что у опытных растений, выращенных при 16-часовом фотопериоде, корневой индекс возрастает относительно контроля, тогда как у этиолированных растений удаление главного и пары корней нижнего яруса приводит к снижению данного показателя по сравнению с контрольными. Корневой индекс декапитированных проростков, культивируемых в условиях этиоляции, значительно выше аналогичных зна-

чений в контроле и других вариантах опыта. При этом статистически значимого влияния на длину корневой системы, массу декапитированного проростка и его корневой системы не выявлено.

На основании полученных данных установлено, что отсутствие света с момента набухания семян и в процессе роста и развития проростка приводит к формированию более короткого первого листа по сравнению с листом проростков, культивируемых при 16-часовом фотопериоде. Удаление части зародышевой корневой системы в условиях этиоляции в большей степени влияет на длину листового влагалища: удаление главного корня и нижней пары придаточных способствует увеличению данного показателя роста листа на 70–74% по сравнению с контрольными, тогда как при декапитации длина влагалища первого листа опытных растений составила 10 ± 1 мм, что на 23% больше, чем в контроле. Длина листовой пластинки и целого листа опытных растений, культивируемых в условиях этиоляции, незначительно превышает контроль в опыте с декапитацией и удалением главного корня и статистически не отличается от контрольных значений в опыте с удалением пары придаточных корней нижнего яруса.



Заключение

Принимая во внимание функциональное значение корневой системы, удаление ее части не может не отразиться на росте и развитии растений. Нарушение целостности корневой системы растений, культивируемых при 16-часовом фотопериоде, приводит к удлинению влагалища первого листа, снижению массы проростка. При этом удаление главного корня и пары нижних придаточных корней не нарушает баланса в развитии корневой системы и побега (о чем мы можем судить по значению показателя корнеобеспеченности), тогда как удаление только апикальной части главного корня – места синтеза цитокининов, участвующих в явлениях коррелятивного роста и апикального доминирования, негативно влияет и на накопление массы корневой системой, и на корнеобеспеченность.

На основании полученных данных установлены некоторые особенности роста этиолированных растений в аспекте реализации донорно-акцепторных отношений в системе целого растения. У этиолированных проростков, несмотря на изменение их массы, массовое соотношение частей в системе *корень/побег* остается устойчивым, что демонстрирует способность растений регулировать корнеобеспеченность в стрессовых условиях за счет перераспределения пластических веществ между надземными и подземными органами. Нарушение целостности корневой системы растений в условиях дефицита ассимилятов приводит к снижению массы проростка и показателя корнеобеспеченности у растений, лишенных нижней пары придаточных корней, повышению корнеобеспеченности проростка при удалении главного корня, тогда как декапитация на массовое соотношение *корень/побег* не оказывает существенного влияния.

Список литературы

1. Гамалей Ю. В. Фотосинтез и экспорт фотосинтетантов. Развитие транспортной системы и донорно-акцепторной отношений // Физиология растений. 1998. Т. 45, № 4. С. 614–631.
2. Евдокимова О. А., Захарченко Н. А., Кумаков В. А. Последовательность и сопряженность роста вегетативных органов побега *Triticum aestivum* и *Triticum durum* (Poaceae) // Бот. журн. 2000. Т. 85, № 3. С. 59–64.
3. Carmi A., Hesketh J. D., Enos W. T., Peters D. B. Interrelationships between shoot growth and photosynthesis, as affected by root growth restriction // Photosynthetica. 1983. Vol. 17. P. 240–245.
4. Kharkina T. G., Ottosen C.-O., Rosenqvist E. Effects of root restriction on the growth and physiology of cucumber plants // Physiol. Plantarum. 1999. № 105. P. 434–441.
5. Шевлягина О. Ф., Коробко В. В. Некоторые особенности роста *Triticum aestivum* L. в аспекте реализации донорно-акцепторных отношений // Живые системы – 2019 : сб. науч. ст. Саратов : Амрит, 2019. С. 52–54.
6. Бободжанова М. Д. Донорно-акцепторные отношения фотосинтетического аппарата и плодовых органов у разных сортов средневолокнистого хлопчатника : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Душанбе, 1997. 24 с.
7. Киризий Д. А. Влияние дефолиации и затенения на фотосинтез и продуктивность в системе донорно-акцепторных отношений растительного организма // Физиология и биохимия культурных растений. 2003. Т. 35, № 2. С. 95–107.
8. Reddy P. J., Rao D. V. S., Rao G. R., Mahalakshmi B. K. Effect of defoliation on the growth and yield of new plant types of blackgram // Indian J. Plant. Physiol. 2000. Vol. 5, № 1. P. 99–100.
9. Казарян В. О., Оганян А. С. Влияние затемнения стеблей на жизнедеятельность растений *Helianthus annuus* (Asteraceae) // Бот. журн. 1989. Т. 74, № 8. С. 1160–1165.
10. Киризий Д. А., Гуляев Б. И. Продуктивность сахарной свеклы при различных условиях освещения // Физиол. и биохим. культ. раст. 1993. Т. 25, № 2. С. 187–192.
11. Хачатуров Э. Г., Коробко В. В., Степанов С. А. Формирование зародыша зерновки при затенении узлов стебля *Triticum aestivum* L. // Бюл. бот. сада Сарат. гос. ун-та. 2019. Т. 17, вып. 2. С. 171–178. DOI: 10.18500/1682-1637-2019-2-3-171-178
12. Гиясидинов Б. Б. Показатели фотосинтеза и донорно-акцепторных отношений у разных генотипов хлопчатника при моделировании плодоношения : автореф. дис. ... канд. биол. наук. Душанбе, 2007. 23 с.
13. Fageria N. K., Baligar V. C., Clark R. B. Physiology of crop production. N.Y. : Food Product Press, 2006. 235 p.
14. Голуб Н. А. Параметры первичной корневой системы озимой пшеницы и возможности их использования в оценке сортов // Физиология продуктивности и устойчивости зерновых культур : сб. науч. тр. Краснодар : Краснодарский НИИ сельского хозяйства им. П. П. Лукьяненко, 1988. С. 42–47.
15. Коробко В. В., Пчелинцева Н. В., Миронова Н. В., Крылатова Я. Г., Жестовская Е. С. Влияние предпосевной обработки (тио)семикарбазонами 2,4-диарил-бицикло[3.3.1]нон-2-ен-9-онов на рост *Triticum aestivum* L. // Бюл. бот. сада Сарат. гос. ун-та. 2019. Т. 17, вып. 2. С. 124–132. DOI: 10.18500/1682-1637-2019-2-3-124-132
16. Полевой В. В. Фитогормоны. Л. : Изд-во ЛГУ, 1982. 249 с.
17. Лисицын Е. М. Показатели развития корневых систем в эдафической селекции ячменя // Зернобобо-



- вые и крупные культуры. 2018. № 2 (26). С. 66–71. DOI: 10.24411/2309-348X-2018-10019
18. Шейн Е. В., Мазиров М. А., Гончаров В. М., Корчагин А. А., Умарова А. Б., Зинченко С. И. Агрофизика : учеб. пособие. Владимир : Изд-во ВлГУ, 2014. 92 с.
19. Странко А. М., Касаткин М. Ю., Степанов С. А. Влияние света на морфогенез пшеницы // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 411–414.
20. Шевлягина О. Ф., Коробко В. В. Особенности роста этилированных растений в аспекте реализации донорно-акцепторных отношений // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2019. Т. 19, вып. 2. С. 170–176. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-170-176>

Образец для цитирования:

Шевлягина О. Ф., Коробко В. В. Особенности реализации донорно-акцепторных отношений при нарушении целостности зародышевой корневой системы проростка *Triticum aestivum* L. // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 219–225. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-219-225>

Some Features of Implementation of Source-Sink Relations in Violation of the Integrity of the Root System of Seedlings of *Triticum aestivum* L.

O. F. Shevlyagina, V. V. Korobko

Olesya F. Shevlyagina, <https://orcid.org/0000-0001-8415-4610>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, oshevlyagina@mail.ru

Valeria V. Korobko, <https://orcid.org/0000-0002-0444-8238>, Saratov State University, 83 Astrakhanskaya St., Saratov 410012, Russia, v.v.korobko@mail.ru

The object of the study was sprouts of spring soft wheat *Triticum aestivum* L. Cultivation was carried out in a climatic chamber at a temperature of $18 \pm 1^\circ\text{C}$ under the conditions of a sixteen-hour photoperiod and complete etiolation. The experiment was carried out in the following options: removed the main germinal root; decapitation; removed the lower tier of germinal roots. Removing part of the root system of plants cultivated under a sixteen-hour photoperiod increases the root index and reduces the total length of the root system. With the removal of the main root and the roots of the lower tier, the root availability index of plants grown during the sixteen-hour photoperiod does not change significantly, while decapitation leads to a decrease in the root availability index. Violation of the integrity of the root system of etiolated seedlings leads to a decrease in the mass of the seedling and the root support index in plants lacking a lower pair of roots; increase root supply of the seedling when removing the main root. Removing the tip of the main root contributes to an increase in the root index without having a statistically significant effect on the length of the root system, the mass of seedlings and roots, and the mass ratio of root / shoot.

Keywords: etiolation, wheat morphogenesis, donor-acceptor relationship, the root-to-shoot ratio etiolation, light factor, wheat morphogenesis, *Triticum aestivum* L.

Received: 01.02.2020 / Accepted: 11.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

Reference

1. Gamaley Yu. V. Photosynthesis and export of photo-synthetics. The development of the transport system and donor-acceptor relations. *Plant Physiology*, 1998, vol. 45, iss. 4, pp. 614–631 (in Russian).
2. Evdokimova O. A., Zakharchenko H. A., Kumakov V. A. The sequence and conjugation of the growth of the vegetative organs of the shoot of *Triticum aestivum* and *Triticum durum* (Poaceae). *Botanical Journal*, 2000, vol. 85, iss. 3, pp. 59–64 (in Russian).
3. Carmi A., Hesketh J. D., Enos W. T., Peters D. B. Interrelationships between shoot growth and photosynthesis, as affected by root growth restriction. *Photosynthetica*, 1983, vol. 17, pp. 240–245.
4. Kharkina T. G., Ottosen C.-O., Rosenqvist E. Effects of root restriction on the growth and physiology of cucumber plants. *Physiol. Plantarum*, 1999, iss. 105, pp. 434–441.
5. Shevlyagina O. F., Korobko V. V. Nekotoryye osobennosti rosta *Triticum aestivum* L. v aspekte realizatsii donorno-aktseptornykh otnosheniy [Some features of the growth of *Triticum aestivum* L. in the aspect of the implementation of donor-acceptor relations]. In: *Zhivyye sistemy – 2019: sb. nauch. st.* [Living Systems – 2019: collection of scientific articles]. Saratov, Amirit Publ., 2019, pp. 53–54 (in Russian).
6. Bobodzhanova M. D. *Donorno-aktseptornyye otnosheniya fotosinteticheskogo apparata i plodovyykh organov u raznykh sortov srednevoloknistogo khlopchatnika* [Donor-acceptor relations of the photosynthetic apparatus and fruit organs in different varieties of medium fiber cotton]. Thesis Dis. Cand. Sci. (Biol.). Dushanbe, 1997. 24 p. (in Russian).
7. Kiriziy D. A. Influence of shading defoliation on photosynthesis and productivity in the system of donor-acceptor relations of plant organism. *Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants*, 2003, vol. 35, iss. 2, pp. 95–107 (in Russian).
8. Reddy P. J., Rao D. V. S., Rao G. R., Mahalakshmi B. K. Effect of defoliation on the growth and yield of new plant types of blackgram. *Indian J. Plant. Physiol.*, 2000, vol. 5, iss. 1, pp. 99–100.
9. Kazaryan V. O., Oganyan A. S. Influence of darkening of stems on the vital activity of plants *Helianthus annuus* (Asteraceae). *Botanical Journal*, 1989, vol. 74, iss. 8, pp. 1160–1165 (in Russian).
10. Kiriziy D. A., Gulyaev B. I. Sugar beet productivity under various conditions. lighting. *Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants*, 1993, vol. 25, iss. 2, pp. 187–192 (in Russian).



11. Hachaturov E. G., Khachaturov E. G., Korobko V. V., Stepanov S. A. Formation of the germ of the weevil during shading of the nodes of the stem *Triticum aestivum* L. *Bulletin of the Botanical Garden of Saratov State University*, 2019, vol. 17, iss. 2, pp. 171–178. DOI: <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-2-3-171-178>
12. Giyasidinov B. B. *Pokazateli fotosinteza i donorno-aktseptornykh otnosheniy u raznykh genotipov khlochatnika pri modelirovanii plodonosheniya* [Indicators of photosynthesis and donor-acceptor relations in different cotton genotypes in fruiting modeling]. Thesis Dis. Dr. Sci. (Biology). Dushanbe, 2007. 23 p.
13. Fageria N. K., Baligar V. C., Clark R. B. *Physiology of Crop Production*. New York, Food Product Press, 2006. 235 p.
14. Golub N. A. Parametry pervichnoy kornevoy sistemy ozimoy pshenitsy i vozmozhnosti ikh ispol'zovaniya v otsenke sortov [Parameters of the primary root system of winter wheat and the possibility of their use in the evaluation of varieties]. In: *Fiziologiya produktivnosti i ustoychivosti zernovykh kul'tur : sb. nauch. tr.* [Physiology of Productivity and Stability of Grain Crops. Collected papers]. Krasnodar, Krasnodarskiy NII sel'skogo khozyaistva im. P. P. Lukyanenko, 1988, pp. 42–47 (in Russian).
15. Korobko V. V., Pchelintseva N. V., Mironova N. V., Krylatova Ya. G., Zhestovskaya E. S. Effect of presowing treatment of (thio) with hemicarbazones 2,4-diaryl-bicyclo [3.3.1] non- 2-en-9-ones on the growth of *Triticum aestivum* L. *Bulletin of the Botanical Garden of Saratov State University*, 2019, vol. 17, iss. 2, pp. 124–132 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1682-1637-2019-2-3-124-132>
16. Polevoy V. V. *Fitogormony*. [Phytohormones]. Leningrad, Izd-vo LGU, 1982. 249 p. (in Russian).
17. Lisitsyn E. M. Indicators of the development of root systems in edaphic selection of barley. *Legumes and Large Crops*, 2018, vol. 2, iss. 26, pp. 66–71 (in Russian). DOI: [10.24411 / 2309-348X-2018-10019](https://doi.org/10.24411/2309-348X-2018-10019)
18. Shein Ye. V., Mazirov M. A., Goncharov V. M., Korchagin A. A., Umarova A. B., Zinchenko S. I. *Agrofizika* [Agrophysics]. Vladimir, Izd-vo VIGU, 2014. 92 p. (in Russian).
19. Strapko A. M., Kasatkin M. Yu., Stepanov S. A. Light influence on morphogenesis wheat. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2016, vol. 16, iss. 4, pp. 411–414 (in Russian). DOI: [10.18500/1816-9775-2016-16-4-411-414](https://doi.org/10.18500/1816-9775-2016-16-4-411-414)
20. Shevlyagina O. F., Korobko V. V. Some features of growth of etiolated plants in the aspect of implementation of donor/acceptor relations. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2019, vol. 19, iss. 2, pp. 170–176 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2019-19-2-170-176>

Cite this article as:

Shevlyagina O. F., Korobko V. V. Some Features of Implementation of Source-Sink Relations in Violation of the Integrity of the Root System of Seedlings of *Triticum aestivum* L. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 219–225 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-219-225>



ЭКОЛОГИЯ

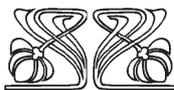
УДК 631.4:631.439:631.9

Экологическое состояние почвы в системе «почва – лесные насаждения»

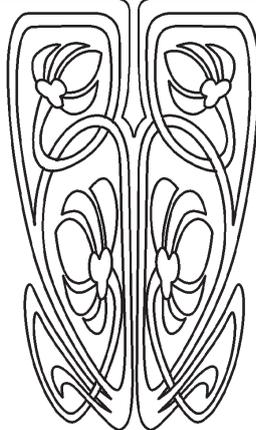
А. Ю. Верин, И. Ф. Медведев

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-iv@yandex.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



В статье рассматривается экологическое состояние почвы в системе «почва – лесные насаждения». Лесные насаждения усиливают экологическую устойчивость и продуктивность в почвенно-растительной системе, способствуя оптимизации физических свойств почвы. С улучшением физических и водно-физических свойств почвы увеличиваются запасы воды в почве, усиливаются процессы гумификации, восстановления потенциального и эффективного плодородия почвы. В почве зоны действия лесной полосы увеличивается доля органических коллоидов за счет корневых и растительных остатков. Гранулометрический состав верхних горизонтов почвы обогащается структурообразующими фракциями. По мере приближения к лесным насаждениям повышаются коэффициенты структурности в 1,3 раза и водопрочности почвы в 3,7 раза, возобновляется агрономически ценная структура почвы. Наименьшая плотность сложения приурочена к верхнему, наиболее гумусированному слою почвы, что обусловлено количеством поступающей органической массы в почву. По мере удаления от лесных насаждений плотность сложения почвы увеличивалась до 1,05–1,24 г/см³. Интенсивное гумусонакопление происходит в почве под лесными насаждениями и в зоне их влияния 1–4Н. Содержание гумуса в пахотном слое почвы по сравнению с контролем увеличилось в зоне 1Н–32Н на 1,2%, по абсолютным запасам соответственно на 92,3 т/га. Максимальный прирост отмечен в зоне 1Н–4Н (235,1 т/га), что больше контроля на 21,7%. Лесные насаждения влияют на аккумуляцию тяжелых металлов в слое почвы 0–30 см. Наименьшее содержание тяжелых металлов отмечается в контроле, наибольшее – под лесными насаждениями и в зоне 1–4Н.

Ключевые слова: лесные насаждения, гранулометрический состав почвы, сухое и мокрое просеивание, плотность сложения почвы, валовый гумус, тяжелые металлы.

Поступила в редакцию: 21.10.2019 / Принята: 10.11.2019 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-226-231>

Введение

В условиях глобального изменения климата, на фоне высокого уровня интенсификации сельскохозяйственного производства и проявления негативных процессов в условиях Поволжья роль лесных насаждений в формировании экологической устойчивости ландшафтов становится решающей, поэтому мониторинг и анализ экологического состояния почвы в системе «почва – лесные насаждения» представляют интерес [1, 2].



Материалы и методы

Исследования по изучению влияния лесных насаждений на экологические параметры почвы проводились в 2016–2018 гг. на территории ФГУП «Аркадакская СХОС», Саратовская область, Аркадакский район, с. Росташи. Ландшафт, который находится на черноземе обыкновенном Окско-Донской равнины Елань-Терсинского ландшафтного района (51°51'55.1"N 43°37'04.8"E). Территория хозяйства расположена в среднем течении реки Хопёр. Рельеф изучаемого ландшафта равнинный. Территория производственных полей окаймлена защитными водорегулирующими лесополосами. Лесополосы ажурно-продуваемой конструкции шириной 50–53 м. Породный состав представлен дубом черешчатым, кленом остролистным. Все лесополосы заложены в 1948–1949 гг. и в 1875–1880 гг.

Наблюдения за формированием экологических параметров почвы проводились по единой схеме опыта, согласно которой отбор почвенных образцов осуществлялся строго в установленных точках с привязкой координат на различном расстоянии от лесных насаждений по вариантам: 1Н (9м), 2Н (18м), 4Н (36м), 8Н (72м), 16Н (144м), 32Н (250м) (Н – средняя высота лесных насаждений). В полевых условиях определялась плотность сложения по методике Н. А. Качинского. В лабораторных условиях определяли гранулометрический состав почвы пиррофосфатным методом по Н. А. Качинскому; по методике Н. И. Саввинова произведено сухое и мокрое просеивание и определен структурный

состав почвы; тяжелые металлы определялись в подвижной и кислорастворимой формах. Анализы проводились в лаборатории ФГБУ ГСАС «Саратовская» по ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.46-06, ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.47-06, ПНД Ф 16.1:2:2.22-98. Полученные данные подвергали корреляционному и дисперсионному анализу с использованием методов Б. А. Доспехова и MSFT Excel и Agros.

Результаты и их обсуждение

В ходе проведенных исследований установлено, что чернозем обыкновенный под лесными насаждениями имеет среднесуглинистый песчанно-крупнопылеватый гранулометрический состав. Доля фракций физической глины (<0,01) – 30,62%, фракций физического песка (>0,01) – 69,38%. Преобладающей фракцией является фракция крупной пыли (0,05–0,01 мм) – 31,60% от абсолютно сухой почвы. В почве в зоне действия лесных насаждений происходит облегчение гранулометрического состава до легкосуглинисто-песчанно-крупнопылеватого. Доля фракций физической глины (<0,01) – 27,60%, фракций физического песка (>0,01) – 72,40%. Преобладающей фракцией является фракция крупной пыли (0,05–0,01 мм) – 32,54% от абсолютно сухой почвы. На открытом участке поля (контроле) гранулометрический состав изменяется до супечано-крупнопылеватого-песчаного. Доля фракций физической глины (<0,01) – 17,60%, фракций физического песка (>0,01) – 82,40%. В исследуемой почве преобладающей фракцией является песчаная фракция (1,0–0,25мм) – 37,72% от абсолютно сухой почвы (рис. 1).

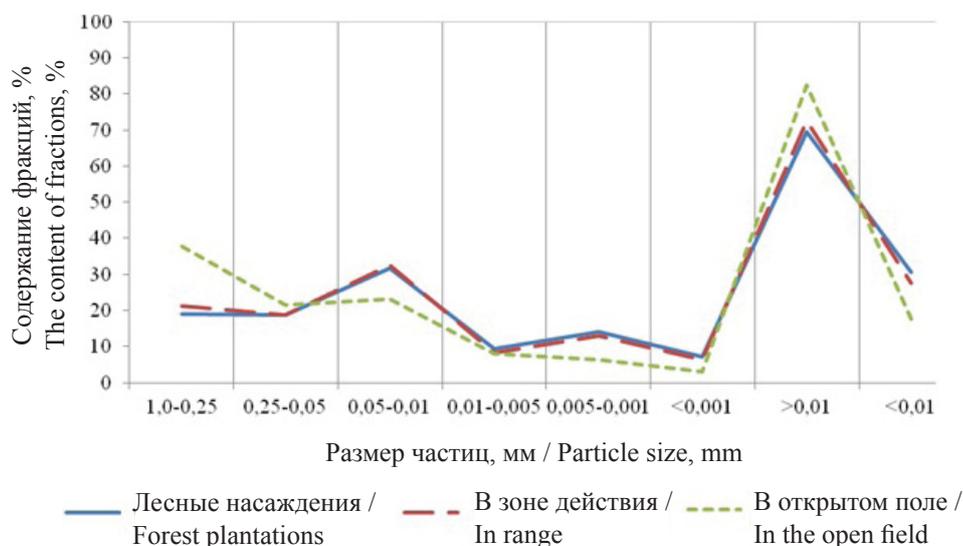


Рис. 1. Изменение гранулометрического состава почвы под влиянием лесных насаждений
 Fig. 1. Change in the particle size distribution of the soil under the influence of forest plantations



Установлено, что по физическим и водно-физическим свойствам почва в открытом поле существенно отличалась от почв под лесными насаждениями.

Почвы тяжелого гранулометрического состава, по сравнению с легким, богаче глинистыми минералами и, как правило, органическим веществом, которые принимают активное участие в формировании ее структуры. Они содержат больше органических и органоминеральных коллоидов [3].

Ежегодно нарастающее поступление продуктов метаболизма микробной фауны в виде рыхлых гумусовых кислот (детрит) оптимизирует процессы оструктурирования почвы, происходит обогащение структурообразующими фракциями почвы. По количеству агрономически ценных агрегатов (10–0,25 мм) окультуривание исследу-

емых почв привело к ухудшению структурного состояния почвы. Для почвы под лесными насаждениями содержание ценных агрегатов по результатам сухого отсева составило 91,06, водопрочных – 72,24% соответственно, для почвы в открытом поле оно снизилось до 66,54 и 60,1%, то есть на 24,52 и 12,14%. В зоне влияния лесной полосы почва менее подверглась изменению при окультуривании – 73,9 и 64,2%.

Отмечено, что по сравнению с открытым полем, в слое почвы 0–30 см в зоне физико-биологического влияния лесных насаждений структура почвы улучшилась: уменьшилось количество глыбистой фракции (размером > 10 мм) с 22,42 до 20,7%, т.е. на 1,72%; увеличилась сумма структурных фракций меньших размеров (5–0,25 мм) средних, мелких комков и зернистых фракций с 40,1 до 45,6%, т.е. на 5,5% (табл. 1).

Таблица 1 / Table 1

**Структурный состав по сухому и мокрому севу в слое почвы (0–30 см)
Structural composition of dry and wet sieving in the soil layer (0–30 cm)**

Фракция, мм / Fraction, mm	Лесные насаждения / Forest plantations	В зоне влияния / In the zone of influence	Контроль / The control
Сухой сев / Мокрый сев, % / Dry sieving / Wet sieving, %			
>10	6,68/-	20,7/-	22,42/-
10–7	11,9/-	9,1/-	11,62/-
7–5	11,3/0,32	11,3/0,12	9,36/1,64
5–3	10,4/0,37	11,3/0,4	5,48/2,5
3–2	28,24/9,4	10,2/16,4	11,92/4,7
2–1	21,64/40,1	17,9/41	16,1/1,06
1–0,5	3,28/17,62	7,9/13,6	3,42/0,44
0,5–0,25	4,3/1,22	6,2/0,72	8,64/0,16
< 0,25	2,26/30,97	5,4/27,6	11,04/24,7
Сумма фракций, % / The sum of fractions, %			
> 10 и <0,25	8,94/30,97	26,1/27,6	33,46/24,7
10–0,25	91,06/69,03	73,9/72,4	66,54/75,3
*Кс	10,07	2,83	1,98
Кв	722,2	253,9	12,43

Примечание. *Кс – коэффициент структурности, Кв – коэффициент водопрочности.
Note. *Kc – structural coefficient, Kв – water resistance coefficient.

В связи с отсутствием листового опада лесных полос в открытом поле сумма ценных структурных фракций частиц (5–0,25 мм) средних, мелких комков и зернистых фракций, по сравнению с почвой под лесными насаждениями, уменьшилась с 81,42 до 40,1%, т.е. на 41,32%.

Полученные данные показали, что окультуренная почва в 1,2 раза утратила количество водопрочных агрегатов по сравнению с почвой под лесными насаждениями.

Исследования множества ученых показывают, что водопрочность агрегатов рассматривается как следствие совокупного воздействия ряда факторов, важнейший из которых – биологический, в частности количество и активность образующихся перегнойных веществ [4].

По величине коэффициента структурности агрегатное состояние на всех исследуемых зонах чернозема обыкновенного оказалось различным. Максимальная величина коэффициента



структурности выявлена в почве под лесными насаждениями (10,07), минимальная – на почве в открытом поле (1,98). На интенсивно используемой пашне чернозема южного произошло уменьшение количества водопрочных агрегатов в 1,3 раза по сравнению с почвой под лесными насаждениями. По величине коэффициента водопрочности почва под лесными насаждениями отмечается как очень хорошая, водопрочность агрегатов (722), хорошая водопрочность выявлена в зоне действия лесных насаждений (253,9) и неудовлетворительная – в открытом поле (12,43).

Плотность сложения нарушенной почвы – это один из основных диагностических показателей благополучия в развитии почвообразовательных процессов и формировании уровня экологии биоценозов [5]. Результаты проведенных исследований показывают, что оптимальный уровень плотности сложения имеет почва под лесными насаждениями, что обусловлено количеством поступающей органической массы в почву. Плотность сложения в зоне влияния лесных насаждений является оптимальной для роста и развития растений (табл. 2).

Таблица 2 / Table 2

Плотность сложения почвы в зоне влияния лесных насаждений, г/см³
The density of soil in the zone of influence of forest stands, g/cm³

*Слой почвы, см / Soil layer, cm	**Место отбора / Place of selection							
	Л.Н.	1Н	2Н	4Н	8Н	16Н	32Н	Контроль / The control
0–10	0,79	0,98	1,05	1,14	1,16	1,22	1,21	1,24
10–20	1,14	1,09	1,11	1,19	1,17	1,24	1,26	1,29
20–30	1,24	1,19	1,20	1,22	1,25	1,29	1,32	1,35
30–40	1,29	1,28	1,31	1,32	1,32	1,34	1,39	1,41
40–60	1,42	1,42	1,42	1,42	1,42	1,43	1,43	1,45
Фактор А*	НСР _{0,5}	0,003		F _{теор.}	2,10		F _{факт.}	7950,688
Фактор В**		0,002			2,46			1260,898
Взаим. АВ		0,006			1,63			2514,13

Примечание. * – фактор А – слой почвы, см; ** – фактор В – место отбора. Достоверно на 5%-ном уровне значимости.
 Note. * – faktor A – soil layer, cm; ** – faktor B – place of selection. Significantly at 5% significance level.

Профильный анализ плотности почвы показал, что наименьшая плотность сложения приурочена к верхнему, наиболее гумусированному слою почвы. С глубиной показатель плотности сложения повышается и достигает своего максимума в слое 40–60 см.

В межполосном пространстве почва в процессе систематического механического воздействия уплотнялась и по мере удаления от лесных насаждений плотность сложения почвы увеличивалась до 1,05–1,24 г/см³.

Органическое вещество почвы – один из главнейших накопителей и хранителей, энергетических и пищевых ресурсов, а уровень его содержания является интегральным показателем плодородия почв. Основным источником образования гумуса почвы служат органические остатки растительного происхождения.

В зоне влияния лесной полосы за счет поступления растительной массы в почву происходит активизация процессов гумусообразования. Профильный анализ гумуса показал, что даже в пределах ландшафта в силу различной интенсивности процессов поступления органических остатков на различном расстоянии от лесных насаждений развивается различный по мощности гумусовый слой (табл. 3).

Максимальное содержание гумуса наблюдается в верхнем «дневном» А₁ и А_{пах} горизонтах соответственно В среднем содержание гумуса в почве под лесными насаждениями в 1,6 раз, а в зоне 1–32Н в 0,6 раз больше чем в контроле. В зоне действия лесных насаждений характер потери гумуса уменьшается. Содержание гумуса в почве под защитой лесной полосы в слое 0–30 см составляет 3,6% и для слоя 30–60 см – 1,4%, что выше аналога в открытом поле на 33,6% для слоя 0–30 см и на 42,85% для слоя 30–60 см соответственно.

Почва, как подсистема в любой экосистеме, является приемником и аккумулятором всех техногенных загрязнителей. Химические элементы и их соединения, попадая на поверхность почвы в экосистеме, претерпевают ряд изменений, рассеиваются или накапливаются в зависимости от характера геохимических барьеров. Полезащитные лесные полосы как типовые элементы ландшафта служат экологическим барьером на пути ветровых и водных миграционных потоков тяжелых металлов.

При анализе географической изменчивости тяжелых металлов (ТМ) наибольшее содержание в слое почвы 0–30 см отмечается в самих лесных насаждениях и зонах 1Н–4Н. Наименьшее содержание ТМ отмечается в контроле (рис. 2).



Таблица 3 / Table 3

Содержание гумуса в почве в зоне влияния лесных насаждений
The humus content in the soil in the zone of influence of forest stands

Место отбора / Place of selection	Горизонт / Horizon	Глубина, см / Depth, cm	Гумус / Humus	
			%	т/га / t/hect
Лесные насаждения / Forest plantations	A ₁	32	4,8	151,2
	AB	26	4,1	116,8
	B _к	31	3,5	129,9
	C _к	32	2,1	86,4
		95*	3,64**	484,19*
В зоне влияния / In the zone of influence	A _{пах}	32	3,6	134,0
	AB	26	2,8	84,9
	B _к	31	1,0	39,1
	C _к	32	0,3	14,4
		95*	1,93**	272,37*
Контроль / The control	A _{пах}	32	2,4	96,8
	AB	26	1,3	44,9
	B _к	31	0,8	35,2
	C _к	32	0,1	6,3
		95*	1,19**	183,23*

Примечание. * – сумма, ** – среднее.
 Note. * – amount, ** – average.

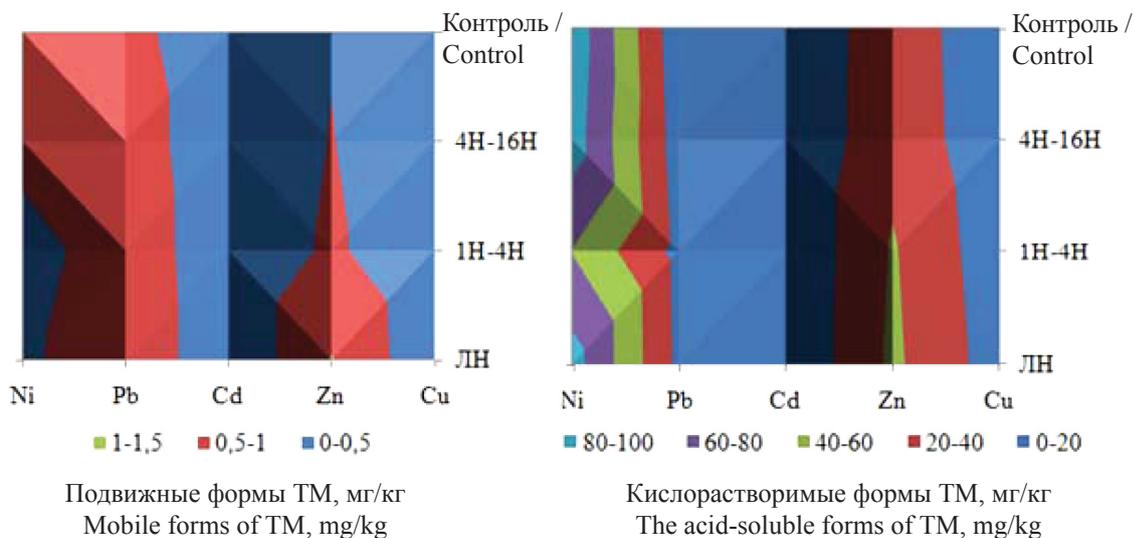


Рис. 2. Содержание ТМ в пахотном слое в зоне влияния лесных насаждений
 Fig. 2. The content of HM in the arable layer in the zone of influence of forest stands

Основная причина повышенного содержания ТМ обусловлена количеством поступающей органической массы в почву и высоких показателях гумуса почвы. При анализе не выявлено превышения ПДК по всем анализируемым показателям, кроме Ni, в кислорастворимой форме на 35,0 мг/кг в лесных насаждениях, на 5,6 мг/кг в зоне 1–4Н и на 36,65 мг/кг в зоне 4–16Н.

Выводы

1. Лесные насаждения способствует экологизации структурного состояния почвы. По мере приближения к лесной полосе повышаются коэффициенты структурности и водопрочности почвы, возобновляется агрономически ценная структура почвы.

2. Наименьшая плотность сложения почвы приурочена к верхнему, наиболее гумусирован-



ному слою почвы, что обусловлено количеством поступающей органической массы в почву. С глубиной показатель плотности сложения повышается и достигает своего максимума в слое 40–60 см. По мере удаления от лесных насаждений плотность сложения почвы увеличивалась до 1,05–1,24 г/см³.

3. Наиболее интенсивное гумусонакопление происходит в почве под лесными насаждениями и в зоне их влияния 1–4Н. Запасы гумуса чернозема обыкновенного оцениваются как высокие.

4. Лесные насаждения влияют на аккумуляцию тяжелых металлов в почве. Наименьшее содержание тяжелых металлов отмечается на контроле, наибольшее – под лесными насаждениями и в зоне 1–4Н. Основная причина повышенного содержания ТМ обусловлена ко-

личеством поступающей органической массы в почву и высокими показателями гумуса почвы.

Список литературы

1. Косолапов В. М. Управление агроландшафтами для повышения продуктивности и устойчивости сельскохозяйственных земель России // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. 2010. № 2. С. 32–35.
2. Тимерьянов А. Ш. Лесная мелиорация. СПб. : Лань, 2014. 158 с.
3. Ревут И. Б. Физика почв. Л. : Колос, 1972. 368 с.
4. Качинский Н. А. Механический и микроагрегатный состав почвы, методы его изучения. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1958. 192 с.
5. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. М. : Мир, 1992. 200 с.

Образец для цитирования:

Верин А. Ю., Медведев И. Ф. Экологическое состояние почвы в системе «почва – лесные насаждения» // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 226–231. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-226-231>

Ecological State of Soil in the System “Soil – Forest Plants”

A. Y. Verin, I. F. Medvedev

Alexander Y. Verin, <https://orcid.org/0000-0001-6801-1812>, Agricultural Research Institute of South-East Region, 7 Tulaikov St., Saratov 410010, Russia, prive__t@mail.ru

Ivan F. Medvedev, <https://orcid.org/0000-0002-7993-2411>, Agricultural Research Institute of South-East Region, 7 Tulaikov St., Saratov 410010, Russia, medvedev-uv@yandex.ru

The article considers the ecological state of the soil in the system: soil-forest plantations. Forest plantations enhance environmental sustainability and productivity in the soil-plant system, contributing to the optimization of physical properties and soil regimes. Improving the physical and water-physical properties of the soil, increases the water reserves in the soil, increases the processes of humification, restoration of potential and effective soil fertility. In the soil of the forest zone, the proportion of organic colloids increases due to root and plant residues. The granulometric composition of the upper soil horizons is enriched with structure-forming fractions. As we approach the forest plantations, the structural coefficients increase by 1.3 times and the soil water hardness by 3.7 times. Agronomically valuable soil structure is renewed. The lowest density of addition is confined to the upper, most humus layer of the soil, which is due to the amount of incoming organic mass in the soil. As we moved away from forest plantations, the density of soil composition increased to 1.05–1.24 g/cm³. Intensive humus accumulation occurs in the soil under forest plantations and in the zone of their influence 1–4H. the content of humus in the arable

layer of soil in comparison with the control increased in the zone 1H–32H by 1.2%. the maximum increase was recorded in the zone 1H–4H (235.1 t/ha), which is 21.7% more than control. Forest plantations affect the accumulation of heavy metals in the soil layer 0–30 cm. The lowest content of heavy metals is observed at the control, the highest under forest plantations and in the zone 1–4H.

Keywords: forest plantations, grain size distribution of the soil, dry and wet sifting, soil density, humus, heavy metals.

Received: 21.10.2019 / Accepted: 10.11.2019 / Published: 01.06.2020

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

References

1. Kosolapov V. M. Management of agrolandscapes to increase productivity and sustainability of agricultural lands in Russia. *Reports of the Russian Academy of Agricultural Sciences*, 2010, no. 2, pp. 32–35 (in Russian).
2. Timeryanov A. Sh. *Lesnaya melioratsiya* [Forest reclamation]. St. Petersburg, Lan' Publ., 2014. 158 p. (in Russian).
3. Revut I. B. *Fizika pochv* [Soil Physics]. Leningrad, Kolos Publ., 1972. 368 p. (in Russian).
4. Kachinsky N. A. *Mekhanicheskiy i mikroagregatnyy sostav pochvy, metody ego izucheniya* [Mechanical and microaggregate composition of the soil, methods for its study]. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1958. 192 p. (in Russian).
5. Alekseev Yu. V. *Tyazhelyye metally v pochvakh i rasteniyakh* [Heavy metals in soils and plants]. Moscow, Mir Publ., 1992. 200 p. (in Russian).

Cite this article as:

Verin A. Y., Medvedev I. F. Ecological State of Soil in the System “Soil – Forest Plants”. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 226–231 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-226-231>



УДК 574.24:615.322

Накопление тяжелых металлов и мышьяка листьями подорожника большого

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. Целью исследования являлось изучение загрязнения тяжелыми металлами лекарственного растительного сырья Воронежской области на примере листьев подорожника большого, собранных в урбо- и агроэкосистемах, испытывающих на себе различное антропогенное воздействие. Исследование проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на базе атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915МД по фармакопейным методикам, изучалось накопление тяжелых металлов (свинца, ртути, кадмия, никеля, меди, цинка, кобальта, хрома) и мышьяка, в 51 образце листьев подорожника большого. Сравнивая данные по содержанию тяжелых металлов в верхних слоях почв региона и содержание этих элементов в листьях подорожника большого, можно предполагать наличие значительных физиологических барьеров, препятствующих накоплению экотоксикантов в генеративных органах растения, что особенно заметно для таких элементов, как свинец, ртуть, мышьяк, кадмий, кобальт и хром. Оказалось, подорожник большой способен избирательно концентрировать некоторые тяжелые металлы, входящие в активные центры ферментных систем (например, такие как медь и цинк), в том случае, если их содержание в окружающей среде ниже некоторого жизненно важного уровня; при значительном же содержании данных элементов в почвах растение также физиологически блокировало их поступление в листья. На основании этого можно сделать вывод, что для подорожника большого в условиях антропогенной нагрузки происходит формирование эдафотипа в результате действия отбора в условиях техногенного загрязнения внешней среды и проявления адаптации к этим условиям. Результаты исследований показали, что листья подорожника большого способны накапливают токсические элементы из почв, что важно при планировании мест заготовки лекарственного растительного сырья и оценке его качества.

Ключевые слова: Воронежская область, листья подорожника большого, тяжелые металлы.

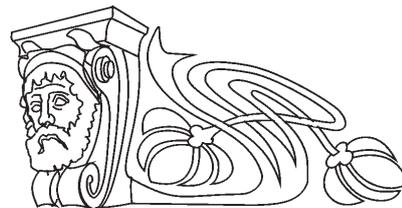
Поступила в редакцию: 21.02.2020 / Принята: 28.02.2020 / Опубликовано: 01.06.2020

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

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-232-239>

Введение

Воронежская область является экономически значимым районом растениеводства и земледелия. При этом освоение минеральных



ресурсов, активная химизация в сельском хозяйстве, последствия Чернобыльской аварии актуализировали вопрос снабжения пищевой промышленности безопасным и эффективным растительным сырьем. Некачественное растительное сырье и получаемые из него продукты являются важными источниками поступления различных экотоксикантов, особенно тяжелых металлов, в организм человека [1–3].

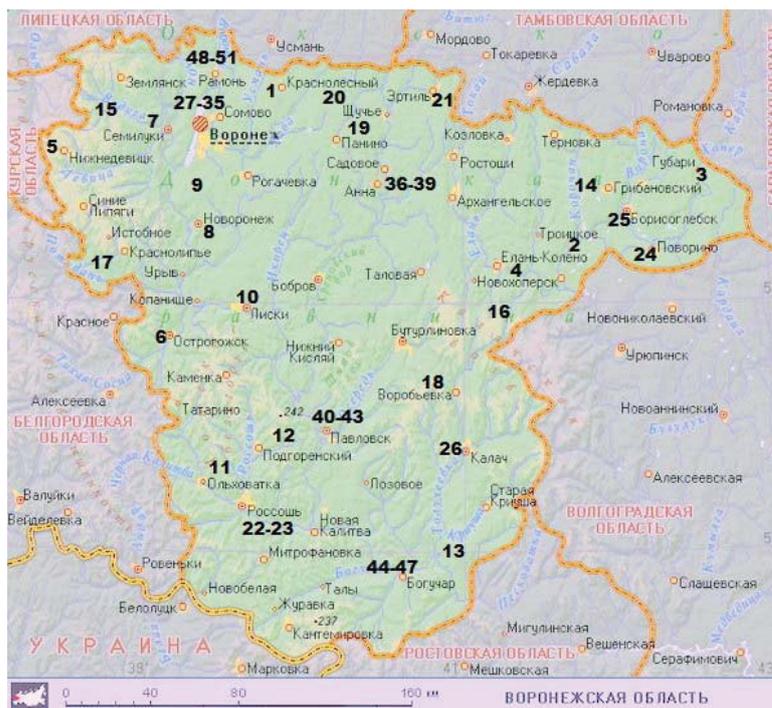
Цель исследования – изучение загрязнения тяжелыми металлами лекарственного растительного сырья Воронежской области на примере листьев подорожника большого, собранных в урбо- и агроэкосистемах, испытывающих на себе различное антропогенное воздействие.

Материалы и методы

Объектом исследования были выбраны листья подорожника большого (*Plantago major* L.). Подорожник большой является многолетним травянистым синантропным растением, произрастающим в Воронежской области повсеместно [1].

Выбор районов для сбора образцов на территории Воронежской области обусловлен особенностями воздействия человека (рисунок): химические промышленные предприятия (23, 24, 28); теплоэлектроцентраль (ТЭЦ) (27); атомная электростанция (АЭС) в г. Нововоронеж (8); международный аэропорт им. Петра I (30); улица г. Воронежа (ул. Димитрова) (31); высоковольтные линии электропередач (ВЛЭ) (9); Воронежское водохранилище (рис.: 29); малые города (г. Борисоглебск (25), г. Калач (26)); зона значительного месторождения никелевых руд (4); районы, находящиеся в зоне радиоактивного загрязнения после аварии на Чернобыльской АЭС (5–7); районы активного ведения сельского хозяйства (10–22); фон (для сравнения) – заповедные территории (1–3)). Также проводили отбор проб вдоль дорог разной степени загруженности: лесная зона (32) – трасса М4 «Дон», лесостепная зона (33) – трасса А144 «Курск-Саратов», степная зона (34) – трасса М4 «Дон», проселочная автомобильная дорога малой загруженности (35) и железная дорога (36).

Анализ образцов листьев подорожника большого проводился на аналитическом комплексе



Карта отбора образцов
Sampling card

на базе атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915МД по фармакопейным методикам [4]. Каждое определение проводили тоекратно. Данные, полученные в ходе исследований, статистически обрабатывали с помощью программы «Microsoft Excel». В образцах определяли концентрацию наиболее токсичных элементов: свинца, мышьяка, ртути, кадмия, никеля, цинка, кобальта, хрома и меди.

Результаты и их обсуждение

Содержание тяжелых металлов и мышьяка в образцах листьев подорожника большого, собранной на изучаемых территориях, представлено в таблице.

Содержание свинца в листьях подорожника большого в среднем составляло 1,12 мг/кг, принимая значения от 0,37 мг/кг (для образца, собранного в Репьевском районе вдоль сельскохозяйственных угодий) до 3,22 мг/кг (для образца, собранного вдоль трассы М4 в Рамонском районе). Концентрация свинца в почвах районов, в которых производился сбор образцов, варьировала от 1,71 до 34,57 мг/кг [2]. Связать низкое накопление свинца в тканях листовой пластинки подорожника большого можно с тем, что соединения данного элемента малорастворимы, что может ограничивать его биодоступность для растения. Кроме того, возможно предположить

наличие физиологического барьера в растении, препятствующего накоплению данного фитотоксиканта, вызывающего в большом количестве выраженное ингибирование процессов роста и развития растения [5].

Концентрация ртути в образцах подорожника большого варьировала от 0,005 до 0,009 мг/кг, что в 11–20 раз меньше установленной нормативной документацией предельно допустимой концентрации. Содержание элемента в листьях подорожника большого также значительно меньше содержания его в почве исследуемых районов [2]. Это также можно объяснить тем, что в почве ртуть образует малорастворимые соединения, которые достаточно прочно удерживаются почвенными коллоидами. Также понижение фитотоксичности ртути можно связать с наличием в растениях действующей системы инактивации токсикантов.

Содержание кадмия в сухом растительном сырье подорожника большого варьировало от 0,02 до 0,27 мг/кг, что также значительно меньше установленных фармакопейной статьёй нормативов. При этом содержание кадмия в верхних слоях почв рассматриваемых территорий в некоторых образцах превышало установленные нормативы и достигало значений 0,71 мг/кг [2]. Объяснить низкую степень накопления кадмия в листьях подорожника большого можно тем,



Содержание тяжелых металлов и мышьяка в образцах листьев подорожника большого (*Plantago major* L.)
Heavy metal and arsenic content of leaves of a plantain big (*Plantago major* L.)

№	Район сбора / Area of collecting	Валовое содержание элемента, мг/кг / Gross element content, mg/kg									
		Pb	Hg	Cd	As	Ni	Cr	Co	Cu	Zn	
1	Воронежский биосферный заповедник / Voronezh biosphere reserve	0,67	0,007	0,02	0,32	1,53	2,22	0,38	3,24	18,50	
2	Хоперский заповедник / Khopyor reserve	0,46	0,005	0,04	0,30	2,53	1,46	0,51	5,11	21,69	
3	Борисоглебский район / Borisoglebsk district	0,56	0,006	0,02	0,24	1,29	1,20	0,27	4,01	26,11	
4	с. Елань-Колено / village of Elan-Koleno	0,75	0,005	0,05	0,27	2,61	2,63	0,64	3,76	30,29	
5	с. Нижнедевицк / village of Nizhnedevitsk	0,63	0,006	0,03	0,25	1,10	3,61	0,71	5,63	18,16	
6	г. Острогожск / city of Ostrogzhsk	0,86	0,009	0,11	0,32	3,72	3,02	1,16	6,71	31,72	
7	г. Семилуки / city of Semiluki	0,90	0,009	0,12	0,37	2,83	4,05	1,51	6,29	36,96	
8	г. Нововоронеж / city of Novovoronezh	0,78	0,007	0,01	0,27	1,96	2,62	0,62	6,04	19,04	
9	ВЛЭ (Нововоронежский городской округ) / High-voltage power transmission lines (Novovoronezhsky city district)	0,85	0,006	0,01	0,24	1,40	4,89	0,97	5,28	43,85	
10	Лисинский р-н / Liskinsky district	1,05	0,007	0,14	0,26	1,28	3,74	0,59	6,49	11,54	
11	Ольховатский р-н / Olkhovatsky district	0,79	0,006	0,11	0,43	3,02	5,93	0,83	4,30	28,26	
12	Подгоренский р-н / Podgorensky district	0,90	0,009	0,19	0,35	4,29	2,08	0,50	7,47	21,80	
13	Петропавловский р-н / Peter and Paul district	0,76	0,006	0,17	0,21	0,96	3,63	0,77	7,04	24,87	
14	Грибановский р-н / Gribovsky district	0,70	0,006	0,05	0,47	4,19	4,84	0,71	5,13	25,12	
15	Хохольский р-н / Khokholsky district	0,78	0,006	0,15	0,32	2,70	5,59	0,96	4,38	21,86	
16	Новохоперский р-н / New Khopyor district	0,57	0,007	0,17	0,36	2,18	1,86	0,63	3,97	23,73	
17	Репьевский р-н / Reruyevsky district	0,37	0,006	0,13	0,44	2,62	2,95	1,42	4,68	26,09	
18	Воробьевский р-н / Vorobyevsky district	0,68	0,009	0,09	0,25	3,48	2,91	0,64	5,58	19,42	
19	Панинский р-н / Paninsky district	0,73	0,006	0,16	0,43	3,79	3,83	0,92	4,44	30,61	
20	Верхнехавский р-н / Verkhnekhavsky district	1,90	0,006	0,19	0,46	2,71	2,73	0,49	6,16	31,08	
21	г. Эртиль / city of Ertil	1,37	0,007	0,10	0,26	4,27	3,71	0,84	4,76	35,16	
22	Россошанский р-н / Rossosh district	0,63	0,006	0,13	0,45	4,80	4,74	0,39	7,04	24,02	
23	Вблизи ОАО «Минудобрения» (г. Россошь) / Near OJSC «Minudobriya» (city of Rossoch)	1,08	0,009	0,25	0,87	6,49	10,50	2,16	8,00	42,86	
24	Вблизи ООО «Бормаш» (г. Поворино) / Near LLC «Bormash» (city of Povorino)	3,18	0,009	0,27	0,65	4,84	9,42	1,86	9,87	36,70	
25	г. Борисоглебск / city of Borisoglebsk	1,63	0,008	0,17	0,41	4,40	9,90	1,74	5,81	31,84	
26	г. Калач / city of Kalach	2,58	0,009	0,18	0,39	4,66	10,38	1,38	6,49	37,17	
27	Вблизи ТЭЦ «ВОГРЭС» (г. Воронеж) / Near «VOGRES» Thermal Power Plant (city of Voronezh)	1,78	0,009	0,17	0,78	4,65	7,04	1,59	6,27	30,04	



Окончание таблицы / End of the table

№	Район сбора / Area of collecting	Валовое содержание элемента, мг/кг / Gross element content, mg/kg										
		Pb	Hg	Cd	As	Ni	Cr	Co	Cu	Zn		
28	Вблизи ООО «Сибур» (г. Воронеж) / Near LLC "Sibur" (city of Voronezh)	2,37	0,007	0,13	0,32	3,21	6,53	1,15	8,70	51,64		
29	Вдоль водохранилища (г. Воронеж) / Along the reservoir (city of Voronezh)	0,84	0,007	0,11	0,45	4,24	3,65	0,48	3,89	32,98		
30	Вблизи аэропорта / Near the airport	1,75	0,009	0,17	0,43	5,71	4,82	0,52	7,48	29,52		
31	Улица г. Воронеж (ул. Ленинградская) / city of Voronezh Street (Leningrad Str.)	1,13	0,009	0,22	0,32	5,46	11,41	3,05	11,51	66,96		
32	Вдоль трассы М4 (Рамонский р-н) / Along the M4 route (Ramon district)	3,23	0,008	0,17	0,47	7,1	10,39	2,37	12,55	59,02		
33	100 м от трассы М4 (Рамонский р-н) / 100 m from M4 Route (Ramon District)	1,14	0,008	0,08	0,43	5,83	5,92	1,16	9,30	42,07		
34	200 м от трассы М4 (Рамонский р-н) / 200 m from M4 Route (Ramon District)	0,79	0,006	0,06	0,36	3,41	4,19	0,63	5,39	37,37		
35	300 м от трассы М4 (Рамонский р-н) / 300 m from M4 Route (Ramon District)	0,56	0,006	0,07	0,34	2,76	3,02	0,46	5,21	29,21		
36	Вдоль трассы А144 (Аннинский р-н) / Along the A144 route (Anna district)	3,15	0,008	0,16	0,36	8,90	8,38	2,07	11,41	51,86		
37	100 м от трассы А144 (Аннинский р-н) / 100 m from the route A144 (Anna district)	1,62	0,006	0,12	0,35	7,22	6,41	1,51	9,54	45,58		
38	200 м от трассы А144 (Аннинский р-н) / 200 m from the route A144 (Anna district)	0,58	0,006	0,07	0,27	5,34	4,94	0,77	7,27	32,17		
39	300 м от трассы А144 (Аннинский р-н) / 300 m from the route A144 (Anna district)	0,50	0,007	0,03	0,23	3,09	4,83	0,69	6,84	25,62		
40	Вдоль трассы М4 (Павловский р-н) / Along the M4 route (Pavlovsk district)	2,36	0,008	0,19	0,37	8,49	7,60	2,58	9,39	62,83		
41	100 м от трассы М4 (Павловский р-н) / 100 m from the M4 route (Pavlovsky district)	1,09	0,007	0,12	0,36	7,16	6,47	1,88	8,20	52,95		
42	200 м от трассы М4 (Павловский р-н) / 200 m from the M4 route (Pavlovsky district)	0,97	0,007	0,08	0,27	3,25	5,27	1,05	7,78	32,86		
43	300 м от трассы М4 (Павловский р-н) / 300 m from the M4 route (Pavlovsky district)	0,86	0,006	0,06	0,29	3,10	3,66	1,16	5,93	24,90		
44	Вдоль нескоростной дороги (Богучарский р-н) / Along the non-high-speed road (Boguchar district)	1,63	0,007	0,05	0,43	5,72	3,74	0,64	5,28	32,07		
45	100 м от нескоростной дороги (Богучарский р-н) / 100 m from non-high-speed road (Boguchar district)	0,55	0,005	0,03	0,32	5,37	2,95	0,59	4,85	25,62		
46	200 м от нескоростной дороги (Богучарский р-н) / 200 m from non-high-speed road (Boguchar district)	0,45	0,005	0,03	0,30	3,18	3,62	0,60	5,19	28,64		
47	300 м от нескоростной дороги (Богучарский р-н) / 300 m from non-high-speed road (Boguchar district)	0,47	0,005	0,01	0,21	2,52	3,05	0,47	4,41	27,97		
48	Вдоль железной дороги / Along the railroad	1,56	0,009	0,13	0,43	8,37	4,59	2,35	12,67	48,05		
49	100 м от железной дороги / 100 m from the railroad	0,53	0,009	0,10	0,42	7,31	3,92	1,28	8,12	39,67		
50	200 м от железной дороги / 200 m from the railroad	0,50	0,007	0,05	0,39	5,29	2,87	0,87	5,19	32,07		
51	300 м от железной дороги / 300 m from the railroad	0,50	0,007	0,02	0,36	3,21	3,10	0,64	5,07	29,60		
Среднее содержание элемента в сырье / Average element content of raw material		1,12	0,007	0,11	0,37	4,11	4,74	1,07	6,57	33,13		
Предельно допустимая концентрация / Threshold limit value		6,0	0,1	1,0	0,5	—	—	—	—	—		



что кадмий является основным фитотоксичным элементом, нарушающим работу большинства ферментных и антиоксидантных систем, в связи с чем, вероятно, у растений в процессе эволюции вырабатывается механизм физиологической блокировки всасывания и проведения его соединений по тканям и органам, что является основой их выживания в условиях техногенного загрязнения окружающей среды данным элементом [6, 7].

Содержание мышьяка в листьях подорожника большого можно оценить как значительное: среднее содержание данного элемента в сырье составляет 0,37 мг/кг, при этом варьирует в диапазоне от 0,21 мг/кг (для образца, собранного в Петропавловском районе вдоль сельскохозяйственных полей) до 0,87 мг/кг (для образца, собранного на расстоянии 700 м от ОАО «Минудобрения»). В трех изучаемых образцах отмечено превышение предельно допустимой концентрации, установленной нормативной документацией в 0,5 мг/кг (для образцов, собранных вблизи промышленных предприятий ОАО «Минудобрения» в Россошанском районе, ООО «Бормаш» в Поворинском районе и вблизи теплоэлектроцентрали «ВОГРЭС»). Содержание мышьяка в верхних слоях почв гораздо значительнее – от 0,55 до 3,81 мг/кг в разных точках отбора образцов [2]. При этом соединения мышьяка обладают низкой растворимостью и подвижностью в почве, что связано с их сорбцией на поверхности органическими и минеральными коллоидами, поэтому мышьяк становится малодоступным для растений элементом. С увеличением содержания мышьяка в почве возможно его токсическое действие на растительные организмы: увядание листьев, замедление темпов роста, клеточный плазмоз. Поэтому можно предположить наличие у подорожника большого эволюционно выработанных биохимических механизмов, тормозящих избыточное накопление мышьяка [7, 8].

Накопление никеля в изучаемых образцах листьев подорожника большого варьирует в диапазоне от 1,10 (для образца, собранного в Нижнедевицком районе) до 8,90 мг/кг (для образца, собранного вдоль трассы А144 в Аннинском районе), при этом концентрация металла в почве принимала значения от 2,23 до 98,25 мг/кг. При сопоставлении концентраций данного элемента в образцах растительного сырья и в верхних слоях почв [2] заметно, что при низком содержании никеля в почве он достаточно эффективно накапливается растением, что указывает на некоторую физиологическую потребность в нем для подорожника большого. Так, известно, что

никель необходим растительному организму для стабилизации работы трансляционного аппарата, активации некоторых ферментов, например, трансаминазы и аргиназы. Однако при повышенном содержании элемента в почве растение резко снижает эффективность его накопления, что, по-видимому, связано с токсическим действием избытка никеля, для которого описаны способности угнетения процессов фотосинтеза и транспирации [7, 9].

Анализ накопления хрома в листьях подорожника большого также свидетельствует о наличии физиологического барьера. Так, содержание данного металла в разных образцах сырья варьирует от 1,20 (для образца, собранного в заповедной зоне в Борисоглебском районе) до 11,41 мг/кг (для образца, собранного на улице г. Воронежа), при концентрации его в верхних слоях почв от 2,53 до 45,16 мг/кг [2]. Хром является фитотоксичным элементом. Повышенные концентрации его снижают размеры листьев, задерживают их рост, изменяется мезоструктура листа [7, 10].

Накопление кобальта в листьях подорожника большого также характеризуется наличием физиологического барьера. Так, содержание соединений кобальта в сырье варьирует от 0,38 (для образца, собранного в Воронежском биосферном заповеднике) до 3,05 мг/кг (для образца, собранного на улице г. Воронежа), при этом концентрация элемента в почве характеризуется значениями от 1,84 до 21,78 мг/кг [2]. При этом наиболее значительны концентрации хрома и кобальта в листьях подорожника большого, собранной вдоль дорог и на улице г. Воронежа, что наводит на мысль об аэрозольном загрязнении сырья данным токсикантом от выбросов автомобильного транспорта, а всасывание металла из почвы и накопление его в вегетативных органах, вероятно, блокируется биохимическим путем [7, 9].

Содержание меди в листьях подорожника большого можно оценить как высокое, в отобранных образцах оно варьировало от 3,24 (для образца, собранного в Воронежском биосферном заповеднике) до 12,67 мг/кг (для образца, собранного вдоль железной дороги в Рамонском районе). В почвах изучаемых территорий концентрация меди варьировала от 3,30 до 65,38 мг/кг [2]. Концентрация металла в некоторых образцах сырья (например, на территории Воронежского биосферного заповедника) превышала концентрацию его в почве территории, что позволяет говорить о концентрирующей способности по-



дорожника большого в отношении меди. Медь повышает интенсивность фотосинтеза и образования хлорофилла, активизирует углеводный и азотный обмены. Высокие концентрации меди приводят к замедлению развития растения, появлению бурых пятен на нижних листьях и их отмиранию. Так, на территориях с повышенным содержанием элемента в окружающей среде (вблизи ООО «Бормаш», ОАО «Минудобрения», вдоль автомобильных дорог) отобранное сырье отличалось содержанием меди в 4–5 раз меньшим, чем в почвах, что также указывает на наличие физиологического барьера накопления избытка данного элемента [7, 11].

В условиях эксперимента отмечена также концентрирующая активность подорожника большого в отношении цинка. Содержание элемента в листьях растения варьирует от 11,54 (для образца, собранного в Лискинском районе вдоль сельскохозяйственных угодий) до 66,96 мг/кг (для образца, собранного на улице г. Воронежа), при его концентрации в почвах анализируемых территорий от 9,58 до 154,45 мг/кг [2]. Полученные результаты показывают, что при низких значениях содержания цинка в окружающей среде листья подорожника большого с данных территорий накапливают металл в превосходящих его содержание в почве концентрациях (что, например, отмечается для всех территорий сравнения – Воронежский биосферный заповедник, Хоперский заповедник, Борисоглебский район и др.). Это объясняется важным значением цинка в обменных процессах растения. Его физиологическая роль заключается в активации многих ферментативных реакций, – он является кофактором более 300 ферментов. Однако при загрязнении окружающей среды цинком срабатывают защитные механизмы, предотвращающие накопление избытка данного металла в растении, что можно связать с токсическим действием больших его концентраций. Данный факт отмечается для большого числа образцов листьев подорожника большого, отобранных на территории городов (г. Калач, г. Борисоглебск, г. Воронеж), вблизи промышленных предприятий (ООО «Бормаш», ОАО «Минудобрения», ТЭЦ «ВОГРЭС», ООО «Сибур»), а также вдоль и на ближайшем удалении от крупных автомобильных дорог и железнодорожного полотна [7, 8, 12].

Заключение

Были проанализированы свыше 50 образцов листьев подорожника большого, собранных в различных по уровню антропогенного воздей-

ствия районах Воронежской области, на предмет содержания тяжелых металлов и мышьяка. Сравнивая данные по содержанию тяжелых металлов в верхних слоях почв региона и содержание этих элементов в листьях подорожника большого, можно предполагать наличие значительных физиологических барьеров, препятствующих накоплению экотоксикантов в листьях подорожника большого, что особенно заметно для таких элементов, как свинец, ртуть, мышьяк, кадмий, кобальт и хром. Оказалось, подорожник большой способен избирательно концентрировать некоторые тяжелые металлы, входящие в активные центры ферментных систем (например, такие как медь и цинк), в том случае, если их содержание в окружающей среде ниже некоторого жизненно важного уровня; при значительном же содержании данных элементов в почвах растение также физиологически блокировало их поступление в листья. На основании этого можно сделать вывод, что для подорожника большого в условиях антропогенной нагрузки происходит формирование эдафотипа в результате действия отбора в условиях техногенного загрязнения внешней среды и проявления адаптации к этим условиям. Результаты исследований показали, что листья подорожника большого способны к накоплению токсических элементов из почв (в частности, мышьяка), а также, в силу большой площади листовой пластинки, возможно значительное загрязнение данного сырья аэрозольным путем (в частности, хромом и кобальтом), что важно учитывать при планировании мест заготовки данного лекарственного растительного сырья и оценке его качества.

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. Т. 3, № 24. С. 140–143.
2. Дьякова Н. А., Сливкин А. И., Гапонов С. П. Сравнение особенностей накопления основных токсических элементов цветками липы сердцевидной и пижмы обыкновенной // Вестник ВГУ. Сер. Химия, Биология, Фармация. 2017. № 1. С. 148–154.
3. Алексеенко В. А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000. 628 с.
4. Государственная фармакопея Российской Федерации. Изд. XIV. Т. 2. М.: ФЭМБ, 2018. 1423 с.
5. Семенова И. Н., Сингизова Г. Ш., Зулкарнаев А. Б., Ильбулова Г. Ш. Влияние меди и свинца на рост и развитие растений на примере *Anethum graveo-*



- lens L. // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 3. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=19568> (дата обращения: 10.11.2019).
6. Шигабаева Г. Н. Тяжелые металлы в почвах некоторых районов г. Тюмени // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Экология и природопользование. 2015. Т. 1, № 2. С. 92–102.
 7. Немерешина О. Н., Гусев Н. Ф., Петрова Г. В., Шайхутдинова А. А. Некоторые аспекты адаптации *Polygonum aviculare* L. к загрязнению почвы тяжёлыми металлами // Изв. Оренбург. гос. аграр. ун-та. 2012. № 1 (33). С. 230–234.
 8. Зайцева М. В., Кравченко А. Л., Стекольников Ю. А., Сотников В. А. Тяжелые металлы в системе почва-растение в условиях загрязнения // Ученые записки Орл. гос. ун-та. Сер. Естественные, технические и медицинские науки. 2013. № 3 (53). С. 190–192.
 9. Austenfeld F. A. Zur Phytotoxizität von Nickel und Kobaltsalzen in Hydrokultur bei *Phaseolus vulgaris* L. // Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde. 1979. Bd. 142, H. 6. S. 769–777.
 10. Sharma D. S., Chatterjee C., Sharma C. P. Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism // Plant. Sci. 1995. Vol. 2. P. 145–151.
 11. 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.
 12. Cataldo D. A., Wildung R. E. Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants // Environ Health Perspect. 1978. December. Vol. 27. P. 149–159.

Образец для цитирования:

Дьякова Н. А. Накопление тяжелых металлов и мышьяка листьями подорожника большого // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 2. С. 232–239. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-232-239>

Accumulation of Heavy Metals and Arsenic in the Leaves of *Plantago Major*

N. A. Dyakova

Nina A. Dyakova, <https://orcid.org/0000-0002-0766-3881>, Voronezh State University, 1 University pl., Voronezh 394006, Russia, Ninotchka_V89@mail.ru

Voronezh Oblast is traditionally important agricultural and plant-growing region. The purpose of this study was to examine heavy metal contamination of medicinal plant products of Voronezh Oblast using the leaves of *Plantago major* L. that were collected in urban and agricultural ecosystems, exposed to anthropogenic impacts. The analysis was carried out using atomic absorption spectrometer MGA-915 MD, according to pharmacopeial methods. Accumulation of heavy metals (cadmium, chromium, cobalt, copper, lead, mercury, nickel, zinc) and arsenic in 51 samples of *P. major* leaves was evaluated. In comparing heavy metal content in top layers of soil to the data obtained on the leaves of *P. major* we assume the existence of significant physiological barriers, preventing the accumulation of ecotoxicants in generative plant organs. The most remarkable effects were observed for lead, mercury, arsenic, cadmium, cobalt and chromium. It was found that *P. major* is capable of selectively concentrating of several heavy metals bound at enzyme active sites (copper and zinc, for instance) if the metal content in environment is lower than required for life sustaining. The transport of these chemical elements to the leaves was blocked by the plant if the amount of metals in soils was significant. Based on this evidence we can conclude that anthropogenic impact leads to formation of edaphotype of *P. major* due to selection under conditions of technogenic pollution and adaptation to these conditions. The results of the study demonstrate the ability of the leaves of *P. major* to accumulate toxic elements from the soils that should

be considered when planning sites of medicinal plant products storage and for their quality assessment.

Key words: Voronezh Oblast, *Plantago major* leaves, heavy metals.

Received: 21.02.2020 / Accepted: 28.02.2020 / Published: 01.06.2020

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

References

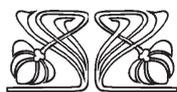
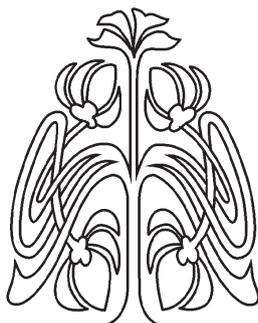
1. D'yakova N. A. Effectiveness and radiation safety of medicinal vegetable raw materials of a plantain big, collected in the Central Black Earth. *Drug Development and Registration*, 2018, vol. 3, no. 24, pp. 140–143 (in Russian).
2. D'yakova N. A., Slivkin A. I., Gaponov S. P. Comparison of features of accumulation of the basic toxic elements flowers of a linden heart-shaped and tansies ordinary. *Proceeding of Voronezh State University. Chemistry, Biology, Pharmacy*, 2017, no. 1, pp. 148–154 (in Russian).
3. Alekseyenko V. A. *Ekologicheskaya geokhimiya* [Ecological Geochemistry]. Moscow, Logos Publ., 2000. 628 p. (in Russian).
4. *Gosudarstvennaya farmakopeya Rossiyskoy Federatsii* [State pharmacopeia of the Russian Federation]. Ed. XIV. Moscow, FEMB, 2018, vol. 2. 1423 p. (in Russian).
5. Semenova I. N., Singizova G. Sh., Zulkaranaev A. B., Il'bulova G. Sh. Effects of copper and lead on plant growth and development as exemplified by *Anethum graveolens* L., *Modern Problems of Science and Education*, 2015, no. 3. Available at: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=19568> (accessed 10 November 2019) (in Russian).



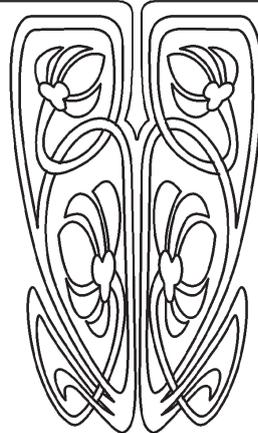
6. Shigabayeva G. N. Heavy metals in soils of some districts of Tyumen, *Tyumen State University Herald. Natural Resource and Ecology*, 2015, vol. 1, no. 2, pp. 92–102 (in Russian).
7. Nemereshina O. N., Gusev N. F., Petrova G. V., Shajhutdinova A. A. Some aspects of adaptation of *Polygonum aviculare* L. to pollution of the soil heavy metals. *Izvestia Orenburg State Agrarian University*, 2012, no. 1 (33), pp. 230–234 (in Russian).
8. Zaytseva M. V., Kravchenko A. L., Stekol'nikov Y. A., Sotnikov V. A. Heavy metals in a system the soil plant in the conditions of pollution. *Scientific Notes of Orel State University, Ser. Natural, Technical and Medical Sciences*, 2013, vol. 3, no. 53, pp. 190–192 (in Russian).
9. Austenfeld F. A. Zur Phytotoxizität von Nickel und Kobaltsalzen in Hydrokultur bei *Phaseolus vulgaris* L. *Z. Pflanzenernähr. und Bodenkunde*, 1979, Bd. 142, H. 6, S. 769–777.
10. Sharma D. S., Chatterjee C., Sharma C. P. Chromium accumulation and its effects on wheat (*Triticum aestivum* L. cv. HD 2204) metabolism. *Plant. Sci.*, 1995, vol. 2, pp. 145–151.
11. 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.
12. Cataldo D. A., Wildung R. E. Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants. *Environ Health Perspect.*, 1978, December, vol. 27, pp. 149–159.

Cite this article as:

Dyakova N. A. Accumulation of Heavy Metals and Arsenic in the Leaves of *Plantago Major*. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 2, pp. 232–239 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-2-232-239>



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

Саратовского университета (редакции):

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>